QUÍMICA INORGÂNICA UMA INTRODUÇÃO

HAROLDO L. C. BARROS

editora

HAROLDO L. C. BARROS
Professor Adjunto
Departamento de Química do
Instituto de Ciências Exatas da UFMG
Ph. D., Tulane University, EUA

Cap. 2 FISS

QUÍMICA INORGÂNICA
UMA INTRODUÇÃO

HAROLDO L. C. BARROS

Belo Horizonte
Editora UFMG
1992

Copyright © 1992 Haroldo L. C. Barros

Este livro, ou parte dele, não pode ser reproduzido por qualquer meio sem autorização escrita do Editor.

Capa: Marlete Menezes
Ilustrações: Marcelo Augusto do Val
Revisão de originais: Maria Dirce do Val

Apoio financeiro: Programa de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico - PADCT

Impresso no Brasil

Editora UFMG
Av. Antônio Carlos, 6627
Pampulha
31270 - Belo Horizonte - MG
Tel.: (031) 443-6803

Imprensa/UFOP
Campus do Morro do Cruzeiro
Centro de Convergência
35400 - Ouro Preto - MG
Tel.: (031) 551-1100, Ramal 213

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Reitora: Vanessa Guimarães Pinto
Vice-Reitor: Evando Mirra de Paula e Silva

Conselho Editorial: Sônia Queiroz (Presidente), Álvaro Apocalypse, Ângela Vaz Leão, Ângelo Barbosa M. Machado, Delfim Afonso Jr., Eduardo Luppi, Francisco Iglésias, Graça Paulino, Greudo Aniceto Catramby, Silvana Santos.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
Reitor: Cristovam Paes de Oliveira
Vice-Reitor: Carlos Roberto Caetano Chaves

Ficha Catalográfica

8277 q
1992

Barros, Haroldo L.C.
Química inorgânica; uma introdução
Belo Horizonte: Editora UFMG; Ouro Preto: UFOP, 1992
518 p.

1. Química inorgânica I. Título

CDU: 546

ISBN: 85-7041-051-4

Para meus filhos
Leonardo, Marina e Humberto

PREFÁCIO

Desde que iniciei a carreira de magistério, na área de Química Inorgânica, um dos problemas que mais me têm preocupado é a inexistência de bons textos em português que abordem assuntos relevantes para um curso introdutório, escritos sob a perspectiva de um químico inorgânico.

Sem dúvida, há alguns bons textos em língua estrangeira, mas inacessíveis, por isso, à maioria de nossos estudantes. Traduções, existem algumas, porém nem sempre felizes e nem sempre das melhores obras. Ademais, parece-me importante um texto que leve em conta as peculiaridades de nosso ensino e que não seja por demasiado extenso, a ponto de comprometer o orçamento de nossos estudantes – o que, aliás, ocorre com a maioria das obras estrangeiras.

À luz dessas considerações, procurei desenvolver um texto que apresentasse alguns conceitos fundamentais da Química Inorgânica e mostrasse como esses conceitos estão ligados às propriedades de processos e materiais – reagentes de laboratório, fármacos, minerais, matérias-primas, produtos químicos industriais e outros – muitos dos quais fazem parte do nosso cotidiano. Assim, a Química Inorgânica estará contribuindo para tornar o aluno um profissional mais competente e criativo, qualquer que seja sua área específica.

Não houve a pretensão de que o livro fosse extremamente abrangente. Entretanto, foi feito um esforço para incluir a maioria dos

tópicos que, no momento, fazem parte dos conteúdos programáticos lecionados nas principais universidades brasileiras.

Para uma compreensão efetiva e amena da Química de Coordenação e da Química Descritiva – tópicos fundamentais da Química Inorgânica – é essencial uma introdução à Termoquímica, à Eletroquímica e às estruturas atômica e molecular. Dentro desse espírito, os capítulos iniciais do livro são dedicados a esses assuntos, sempre sob o ponto de vista de um químico inorgânico.

Depois dos capítulos dedicados à Química de Coordenação, o livro é concluído com um estudo de Química Descritiva. Estava fora do objetivo a análise detalhada de muitos elementos, de modo que foi selecionada uma amostra representativa de quatro metais (Al, Cr, Mn e Fe) e de seis não-metais (N, P, S, F, Cl, Br e I). São elementos importantes, mas sua escolha específica envolveu, sem dúvida, certo grau de subjetividade.

No decorrer do texto, além dos exemplos, vários exercícios foram propostos, encerrando cada tópico abordado. Cada um desses exercícios refere-se ao assunto que imediatamente o precede. Entretanto, não devem ser resolvidos após uma primeira leitura, mas apenas depois que o estudante estiver familiarizado com toda a seção.

A colaboração e o estímulo que recebi de muitas pessoas foram preciosos. Já que não seria prático, talvez nem mesmo possível, citar os nomes de todos, gostaria de mencionar pelo menos alguns.

No King's College, Universidade de Londres, onde estive por um ano completando o texto e dando-lhe a redação final, tive o privilégio de contar com o acompanhamento permanente do Prof. Rod Watson. Sua orientação séria, competente e pontual, sobretudo nos aspectos didáticos dessa obra, foi inestimável. Sem ela, esse trabalho não seria o mesmo.

Na UFMG, agradeço, em primeiro lugar, ao professor Luiz Otávio F. Amaral. Trabalhador incansável, leu criticamente vários capítulos e apresentou, com sua eficiência habitual, inúmeras sugestões, a maioria das quais incorporadas ao texto quase que literalmente.

Não poderia também deixar de agradecer à professora Ana Maria Soares. Além de contribuições específicas no Cap. 3, tocou-me muito seu entusiasmo, que foi, e continua sendo, contagiante.

A professora Heloíza H. R. Schor reviu os capítulos de estrutura eletrônica e de ligações químicas e ainda forneceu as projeções tridimensionais neles usadas; o professor Eucler B. Paniago reviu os capítulos de Complexos e de Metais e o professor Mauro M. Braga, o de Termoquímica. Meu muito obrigado a todos por sua ajuda valiosa.

Estendo também meu agradecimento à professora Maria Dirce do Val que, além da revisão gramatical do manuscrito, com sua conhecida competência, ainda contribuiu para que vários trechos se tornassem mais legíveis; a Marcelo Augusto do Val, pelas ilustrações bem cuidadas e, ainda, aos professores A. Marques Netto, Carlos A. L. Filgueiras e Mílton F. de Jesus Filho, por suas múltiplas sugestões.

Gostaria finalmente de agradecer o apoio financeiro propiciado pela CAPES e pelo PADCT e aos colegas do Setor de Química Geral e Inorgânica da UFMG que, ao assumirem meus encargos didáticos, permitiram que me afastasse do País.

Prof. Haroldo L. C. Barros

SUMÁRIO

1 TERMOQUÍMICA

1.1 Calor e temperatura 18
1.2 Sistemas e algumas de suas propriedades 19
1.3 O conceito de entalpia 20
1.4 A lei de Hess 22
1.5 Entalpias de formação 25
1.6 Entalpias de reação a partir de entalpias de formação 27
1.7 Aplicações da lei de Hess 32
1.8 Outras variações de entalpia 35
1.9 Entalpia média de ligação 42
1.10 Variações nas entalpias de ligação 49
1.11 Exercícios suplementares 53
1.12 Respostas aos exercícios 58

2 ELETROQUÍMICA I: INTRODUÇÃO

2.1 Oxidação e redução 64
2.2 Células eletroquímicas 67
2.3 Potenciais e forças eletromotrizes de eletrodo e de célula 70
2.4 Tabelas de forças eletromotrizes de eletrodo 71

2.5 *Fem*'s de reações a partir de *fem*'s de semi-reações 74
2.6 Espontaneidade e variações de entalpia e de entropia 77
2.7 Variação da energia livre de Gibbs e espontaneidade 82
2.8 Força eletromotriz e espontaneidade 84
2.9 *Fem* de uma semi-reação a partir das *fem*'s de outras semi-reações 87
2.10 Influência da concentração nas *fem*'s de eletrodo 90
2.11 Constantes de equilíbrio e *fem*'s de eletrodo 98
2.12 Corrosão & revisão geral do capítulo 103
2.13 Exercícios suplementares 106
2.14 Respostas aos exercícios 110

3 ELETROQUÍMICA II: DIAGRAMAS DE LATIMER E DE FROST

3.1 Diagramas de Latimer: características gerais 116
3.2 Como escrever e balancear semi-equações e equações de redox 119
3.3 Alguns usos dos diagramas de Latimer 122
3.4 Diagramas de Frost: características gerais 125
3.5 Espontaneidade de reações de desproporcionamento 128
3.6 Estabilidade relativa das espécies 133
3.7 Instabilidade termodinâmica de espécies em solução aquosa 134
3.8 Constantes de equilíbrio 139
3.9 Exercícios suplementares 141
3.10 Respostas aos exercícios 145

4 ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS ÁTOMOS

4.1 Ondas eletromagnéticas 151
4.2 Planck: o nascimento da teoria quântica 154
4.3 Einstein: a explicação do efeito fotoelétrico 154
4.4 O modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio 156
4.5 Propriedades ondulatórias da matéria 162
4.6 A descrição do átomo de hidrogênio pela equação de Schrödinger 165
4.7 Níveis, subníveis e orbitais 168
4.8 Representação dos orbitais 170

4.9 Átomos polieletrônicos 178
4.10 Configuração eletrônica e propriedades periódicas 183
4.11 Evidências experimentais para a existência de níveis e subníveis de energia nos átomos 190
4.12 Resumo 192
4.13 Exercícios suplementares 192
4.14 Respostas aos exercícios 196

5 LIGAÇÃO QUÍMICA I: LIGAÇÃO IÔNICA E INTRODUÇÃO À LIGAÇÃO COVALENTE

5.1 Estabilidade das substâncias iônicas 202
5.2 Propriedades das substâncias iônicas 204
5.3 Algumas estruturas cristalinas mais comuns 207
5.4 Energia de rede 211
5.5 Raios iônicos 216
5.6 O NC como função do quociente entre os raios 218
5.7 A ligação covalente: a teoria dos octetos 220
5.8 Raios covalentes 221
5.9 Ligações múltiplas 223
5.10 Ressonância 224
5.11 Exceções à teoria dos octetos 225
5.12 Eletronegatividade e polaridade de ligações e de moléculas 226
5.13 Cargas formais 229
5.14 Geometria molecular: o modelo da repulsão de pares de elétrons no nível de valência 231
5.15 Hibridação de orbitais 237
5.16 Forças químicas 239
5.17 Exercícios suplementares 245
5.18 Respostas aos exercícios 247

6 LIGAÇÃO QUÍMICA II: TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES

6.1 A ligação covalente: superposição de orbitais atômicos 254
6.2 Superposição de OA's através de gráficos de superfícies limites 260

6.3 Formas e simetrias dos orbitais moleculares 264
6.4 Estabilidade das substâncias covalentes 267
6.5 Moléculas diatômicas homonucleares 269
6.6 Moléculas diatômicas heteronucleares 273
6.7 Ordem, energia e comprimento de ligação 277
6.8 Magnetismo das espécies 278
6.9 BeH_2, uma molécula linear triatômica 279
6.10 Ligação π em espécies planas do tipo AB_3 283
6.11 B_2H_6, uma molécula com deficiência de elétrons 287
6.12 XeF_2 e outras espécies com ligações semelhantes 288
6.13 Uma comparação entre a TOM e o modelo de Lewis 290
6.14 Exercícios suplementares 292
6.15 Respostas aos exercícios 296

7 INTRODUÇÃO AO ESTUDO DOS COMPLEXOS DOS METAIS DE TRANSIÇÃO

7.1 O que, afinal, é um composto complexo ? 304
7.2 Ligantes: classificação estrutural 305
7.3 Estereoquímica dos complexos dos metais de transição 307
7.4 Notação e nomenclatura de complexos 321
7.5 Exercícios suplementares 328
7.6 Respostas aos exercícios 330

8 LIGAÇÃO QUÍMICA NOS COMPLEXOS DOS METAIS DE TRANSIÇÃO

8.1 Teoria das ligações de valência – TLV 338
8.2 Teoria do Campo Cristalino: introdução 343
8.3 Energia de estabilização do campo cristalino – EECC 346
8.4 Determinação da energia correspondente a 10 Dq 350
8.5 Fatores que influenciam o valor numérico de 10 Dq 352
8.6 Complexos tetraédricos 353
8.7 Distorções tetragonais da geometria octaédrica 355
8.8 Complexos quadráticos planos 358

8.9 Evidências termodinâmicas e estruturais para a EECC 359
8.10 TCC: considerações finais 362
8.11 Teoria dos orbitais moleculares aplicada aos complexos 363
8.12 Exercícios suplementares 371
8.13 Respostas aos exercícios 373

9 QUÍMICA DESCRITIVA DE ALGUNS NÃO-METAIS

9.1 Nitrogênio: características gerais 382
9.2 Óxidos do nitrogênio 384
9.3 Amônia e hidrazina: aspectos gerais 387
9.4 Obtenção industrial e usos da amônia 389
9.5 Obtenção industrial e usos do ácido nítrico 390
9.6 O ciclo do nitrogênio 393
9.7 Fósforo: características gerais 395
9.8 Alguns compostos do fósforo 399
9.9 Obtenção industrial e principais usos do ácido fosfórico e dos fosfatos 402
9.10 Enxofre: características gerais 405
9.11 Alguns compostos do enxofre 407
9.12 Obtenção industrial e principais usos do ácido sulfúrico 409
9.13 Halogênios: características gerais 412
9.14 Obtenção e usos dos halogênios e principais derivados 417
9.15 Algumas reações dos halogênios e compostos 425
9.16 Exercícios suplementares 429
9.17 Respostas aos exercícios 431

10 QUÍMICA DESCRITIVA DE ALGUNS METAIS

10.1 Alumínio: características gerais 437
10.2 Óxido de alumínio: obtenção, propriedades e usos 440
10.3 Alumínio metálico: obtenção, propriedades e usos 441
10.4 Metais de transição: características gerais 445
10.5 Cromo: características gerais 450

10.6 Algumas reações do cromo e derivados 451
10.7 Cromo metálico: obtenção e usos 454
10.8 Manganês: características gerais 455
10.9 Algumas reações do manganês e derivados 456
10.10 Manganês metálico: obtenção e usos 458
10.11 Ferro: características gerais 459
10.12 Algumas reações do ferro e derivados 461
10.13 Ferro metálico: obtenção e usos 463
10.14 Exercícios suplementares 466
10.15 Respostas aos exercícios 470

APÊNDICES

A.1 Entalpias padrão de formação, energias livres padrão de formação e entropias padrão para algumas espécies, a 298 K 475
A.2 Energias de ionização dos elementos, a 0 K 486
A.3 Forças eletromotrizes de redução 489
A.4 Raios iônicos 501
A.5 Sistema Internacional de Unidades 507

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÍNDICE REMISSIVO/GLOSSÁRIO

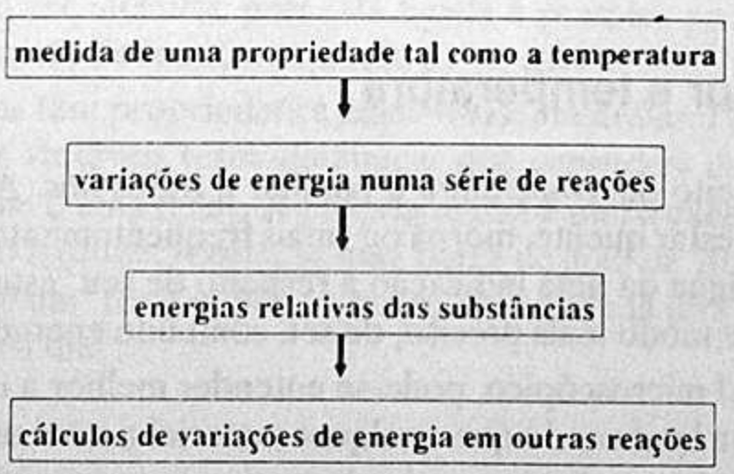
1

TERMOQUÍMICA

Se considerarmos, por exemplo, que a maior parte da energia produzida hoje no mundo provém de reações químicas, principalmente da combustão de derivados do petróleo, do carvão e do gás natural, e que, em nossos corpos, energia mecânica, energia elétrica, calor, etc. são igualmente obtidos através de reações químicas, não será surpreendente a afirmativa de que *o estudo das variações de energia que acompanham as reações químicas é de grande interesse*.

Essas variações de energia podem ser obtidas experimentalmente, através da *medida* de certas propriedades, como a temperatura. Entretanto, é de especial relevância o fato de que tais variações de energia podem também ser *calculadas*, desde que se disponha de uma escala de energias relativas das substâncias.

Como podem ser obtidas essas *energias relativas* ? Sua obtenção e o cálculo das variações de energia nas reações químicas envolvem algumas etapas, que podem ser assim esquematizadas:



Portanto, através da *medida* de certas propriedades, obtêm-se variações de energia em reações químicas e chega-se às *energias relativas* das substâncias. De posse das energias relativas, as variações de energia em outras reações podem ser *calculadas*. Isso é verdade mesmo que as reações imaginadas sejam hipotéticas e envolvam substâncias conhecidas ou talvez outras não sintetizadas.

Acrescentamos ainda que o conhecimento das variações de energia em reações químicas conduz ao melhor entendimento de certos aspectos fundamentais nelas envolvidos, como forças de ligações, estrutura de substâncias, equilíbrio entre espécies, etc.

A Termoquímica procura contribuir nessa área do conhecimento através do estudo da energia liberada ou absorvida na forma de *calor*, associada a transformações químicas. Através da Termoquímica, é possível compreender por que é razoável que nosso organismo armazene energia preferencialmente na forma de gordura, por que uma mistura de metilidrazina e tetróxido de dinitrogênio foi usada como combustível no módulo lunar, qual combustível – álcool, gasolina ou outros – resulta ser mais econômico em dadas circunstâncias, por que compostos como $NaCl_2$ ou CaCl não existem, e muito mais.

Levando tudo isso em conta, será perfeitamente compreensível que os princípios de Termoquímica apresentados agora sejam freqüentemente utilizados mais adiante, em particular, nas discussões de Química Descritiva.

1.1 Calor e temperatura

O conceito de *temperatura* é familiar a todos nós. A água de uma piscina pode estar quente, morna ou (mais freqüentemente!) fria. A temperatura da água dá uma indicação a respeito de seu "estado de aquecimento" ou, de modo mais preciso, de seu conteúdo energético.

No nível microscópico, pode-se entender melhor a relação temperatura-energia lembrando que qualquer material possui uma determinada energia intrínseca. Essa energia, denominada *energia interna*, pode ser considerada, sob o ponto de vista químico, como resultante dos movimentos de translação, rotação e vibração das moléculas (ou átomos e íons, se capazes desses movimentos) e das interações inter e intramoleculares entre núcleos e elétrons.

Existem duas formas de se aumentar a energia interna U de um sistema: através de um trabalho executado sobre ele ou fornecendo-lhe calor. A energia absorvida pela aplicação de um desses métodos aumenta a agitação das moléculas e altera suas posições relativas. *A temperatura é uma medida quantitativa desse estado energético*. Uma temperatura mais

elevada significa maior conteúdo de energia.

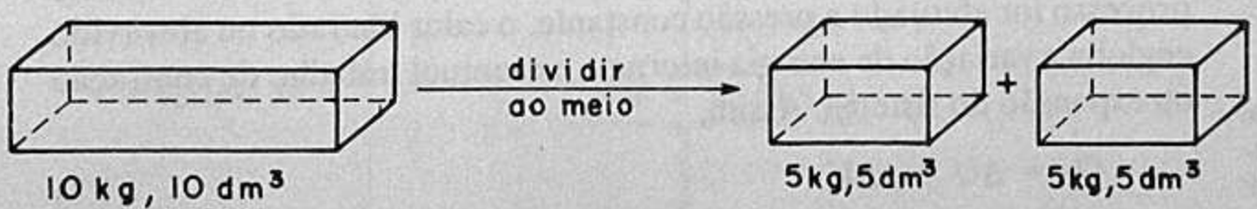
Neste Capítulo, trataremos especificamente dos processos em que a transferência de energia, em reações químicas, se faz sob a forma de *calor*.

1.2 Sistemas e algumas de suas propriedades

Talvez seja conveniente explicitar agora o significado de sistema, sob o ponto de vista da Termodinâmica, disciplina que estuda as transformações da energia. O *sistema* é a parte do universo físico em que *estamos interessados*. Em se tratando de uma reação química que se processa em um frasco, o sistema provavelmente será o conjunto de reagentes e produtos. O frasco, normalmente, não tem efeito sobre o curso da reação e é considerado como parte da *vizinhança*, a qual é definida como o *restante do universo*. Em geral, apenas uma pequena parte do laboratório em torno do sistema é suficiente para ser encarada como vizinhança.

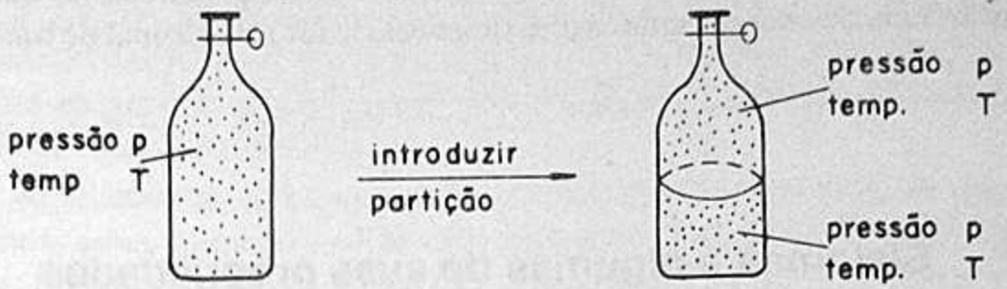
O *estado* de um sistema fica determinado se forem especificadas algumas de suas propriedades, que definem o sistema com relação às suas características termodinâmicas. Assim, o estado de um sistema constituído por uma dada massa de gás ideal estará determinado se, por exemplo, as variáveis pressão e volume forem especificadas. A temperatura não precisa ser incluída, pois está ligada à pressão, ao volume e à massa do gás através da familiar equação $pV = nRT$.

Os sistemas têm propriedades *extensivas* e *intensivas*. *Propriedades extensivas* são as variáveis termodinâmicas que *dependem da massa* do sistema. O volume é uma delas. A própria massa é outro exemplo. Essas propriedades *são aditivas*. Assim, se uma barra de gelo de 10 kg de massa e volume de 10 dm^3 for dividida ao meio, cada metade terá a massa de 5 kg e volume de 5 dm^3:



Por outro lado, *propriedades intensivas*, tais como temperatura e pressão, *independem da massa*. Elas *não são aditivas*: se uma partição for introduzida em um cilindro contendo um gás à pressão p e temperatura

T, obtêm-se duas regiões, cada uma contendo o gás à pressão p e temperatura T:



No exemplo anterior, o da barra de gelo, se a temperatura da barra inteira fosse de 273 K, cada metade teria esta mesma temperatura.

É importante notar que qualquer propriedade extensiva, quando considerada por unidade de massa ou de volume, torna-se intensiva. Por exemplo, a relação massa/volume (= densidade) é uma propriedade intensiva.

Faz parte da experiência cotidiana o fato de que é mais fácil ferver uma pequena quantidade de água do que uma panela cheia. Isso significa que o *calor* necessário para se chegar à ebulição depende da quantidade de água presente, ou seja, de sua *massa*. Conclui-se, pois, que o *calor* é uma propriedade *extensiva*. Por outro lado, a *temperatura* da água em ebulição é a mesma, independente de sua quantidade, o que evidencia de novo que a temperatura é uma propriedade *intensiva*.

Exercício 1.1

Massa, volume, temperatura, densidade, molaridade, fração molar, constante dielétrica e viscosidade são propriedades intensivas ou extensivas?

1.3 O conceito de entalpia

A variação da energia interna de um sistema devida à perda ou ganho de calor depende do processo pelo qual o calor é transferido. Se o processo for efetuado a pressão constante, o calor liberado ou absorvido engloba a variação de energia interna e o eventual trabalho de contração ou expansão do sistema. Assim,

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V \qquad (1.1)$$

onde: Q_p: quantidade de calor transferido à pressão constante p

ΔU: variação da energia interna do sistema

ΔV: variação do volume do sistema.

O termo $p\Delta V$ corresponde ao trabalho de variação do volume do sistema.[1]

1. Através de uma análise dimensional, pode-se facilmente mostrar que $p\Delta V$ corresponde a trabalho. Pressão (força/superfície) é expressada em Nm^{-2}; variação de volume, em m^3; trabalho (força x deslocamento), em Nm. Então, $p\Delta V \Rightarrow (Nm^{-2})\ m^3 = Nm$.

Exercício 1.2

Deduza, a partir da eq. (1.1), a relação entre Q_p e ΔU num processo a volume constante. Compare a relação deduzida com a eq. (1.1) e explique a primeira afirmativa desta Seção.

Suponhamos que não ocorra nenhuma outra forma de trabalho (trabalho elétrico, por exemplo). Denominemos *entalpia*, simbolizada por H, a função $U + pV$. Então, a variação de entalpia ΔH corresponde ao *calor liberado ou absorvido a pressão constante*:

$$\Delta H = \Delta(U + pV) = \Delta U + p\Delta V = Q_p \qquad (1.2)$$

onde

$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}} \qquad (1.3)$$

H_{final} e H_{inicial} são, respectivamente, os valores da *função entalpia* depois e antes da transferência de calor.

A função entalpia foi introduzida por Gibbs, um dos fundadores da termodinâmica moderna, em 1875. Por convenção, processos exotérmicos — aqueles que liberam calor — têm $\Delta H < 0$; os endotérmicos, $\Delta H > 0$. Essa convenção é compatível com a idéia de que, num processo exotérmico, a energia potencial do sistema diminui. Desde que a maioria das reações químicas usuais são efetuadas em condições de pressão constante, o calor envolvido é geralmente expressado como ΔH.

Como ilustração, consideremos um processo que quase todos já efetuamos no laboratório — a dissolução do hidróxido de sódio em água:

$$NaOH_{(s)} = NaOH_{(aq)}$$

É um processo bastante exotérmico: $\Delta H = -44{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}$. O frasco que contém a solução esquenta-se perceptivelmente. O diagrama de entalpia da fig. 1.1 representa esse processo.

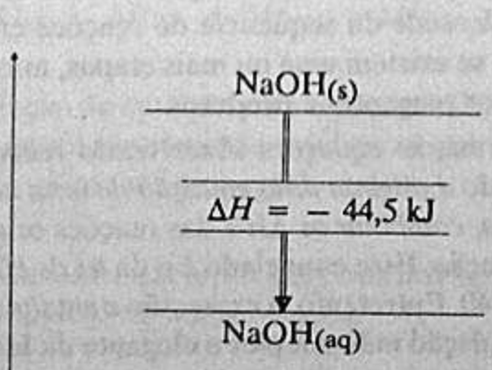


Figura 1.1. Variação de entalpia na dissolução de hidróxido de sódio.

Exercício 1.3

Sabendo-se que, a 298 K e pressão de 1 atm, o processo $H_{2(g)} \rightarrow 2H_{(g)}$ consome 436 kJ mol^{-1}, construa o diagrama de entalpia correspondente.

Exercício 1.4

Indique se os processos que seguem têm $\Delta H < 0$ ou $\Delta H > 0$:

(a) combustão de lenha;

(b) fusão de gelo;

(c) $H_2O_{(g)} \rightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$;

(d) $H_2O_{(g)} \rightarrow H_2O_{(l)}$;

(e) $C_2H_{6(g)} + \frac{7}{2} O_{2(g)} \rightarrow 2\,CO_{2(g)} + 3\,H_2O_{(g)}$;

(f) $H_{2(g)} \rightarrow 2\,H_{(g)}$.

Na medida em que a variação de entalpia em uma reação química depende da massa dos reagentes, pode-se concluir que ΔH é uma propriedade extensiva.

1.4 A lei de Hess

Quantidades que dependem *apenas* do estado do sistema, mas *não dependem* de como o sistema chegou àquele estado, ou seja, *não dependem de sua história*, são chamadas *funções de estado*.

A entalpia é uma função de estado. Isso significa, portanto, que a variação de entalpia para a transformação de uma substância **A** numa substância **B** *não depende* da seqüência de reações em que a transformação é feita, nem se existem uma ou mais etapas, mas *apenas* dos estados inicial e final dos reagentes e produtos.

De outra forma, *se equações descrevendo reações químicas são combinadas de modo a originar uma equação de uma nova reação, pode-se, da mesma forma, combinar os* ΔH*'s* das reações originais para obter-se o ΔH da nova reação. Esse enunciado é o da *lei de Hess*, pela primeira vez proposta em 1840. Entretanto, a expressão *a entalpia é uma função de estado* é uma formulação mais simples e elegante da lei de Hess.

Essa lei — um caso especial de conservação de energia — será muito usada mais adiante, neste Capítulo. No entanto, antes de prosseguirmos, vejamos um primeiro exemplo envolvendo os processos físicos de fusão, vaporização e sublimação da água, a 0°C e pressão de 1 atm.

Eles estão ilustrados no diagrama de entalpia da fig. 1.2.

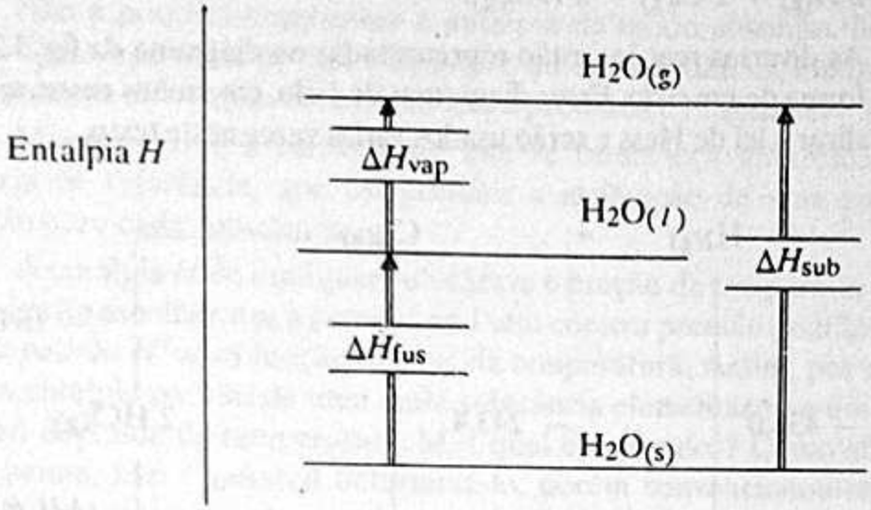


Figura 1.2. **Variações de entalpia nos processos de fusão, vaporização e sublimação da água.**

Pelo diagrama, está claro que qualquer uma das variações de entalpia pode ser obtida a partir dos valores das outras duas.

Algebricamente, o que talvez seja um pouco mais abstrato, verifica-se que a soma da eq. (1.4) com a eq. (1.5) leva à eq. (1.6). A espécie $H_2O_{(l)}$, comum nos dois lados da igualdade, é cancelada:

$$H_2O_{(s)} = H_2O_{(l)}; \quad \Delta H_{fus} \tag{1.4}$$

$$H_2O_{(l)} = H_2O_{(g)}; \quad \Delta H_{vap} \tag{1.5}$$

$$H_2O_{(s)} = H_2O_{(g)}; \quad \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap} = \Delta H_{sub}. \tag{1.6}$$

Portanto, a variação de entalpia para o processo $H_2O_{(s)} \rightarrow H_2O_{(g)}$, eq. (1.6), independe de ele ser efetuado em duas etapas (sólido → líquido → gás) ou em uma única (sólido → gás).

Consideremos um outro exemplo. Suponhamos serem conhecidos, a 298 K e 1 atm, os ΔH's das seguintes reações:

$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} = 2\,HCl_{(g)}; \quad \Delta H = -184{,}6\ kJ\ mol^{-1} \tag{1.7}$$

$$2\,H_{(g)} = H_{2(g)}; \quad \Delta H = -436{,}0\ kJ\ mol^{-1} \tag{1.8}$$

$$2\,Cl_{(g)} = Cl_{2(g)}; \quad \Delta H = -243{,}4\ kJ\ mol^{-1} \tag{1.9}$$

Deseja-se calcular, nas mesmas condições, o ΔH da reação

$$2\,H_{(g)} + 2\,Cl_{(g)} = 2\,HCl_{(g)}. \qquad (1.10)$$

As diversas reações estão representadas no diagrama da fig. 1.3, que tem a forma de um *ciclo*. Esses diagramas de ciclo, em muitos casos, ajudam a visualizar a lei de Hess e serão usados várias vezes neste texto.

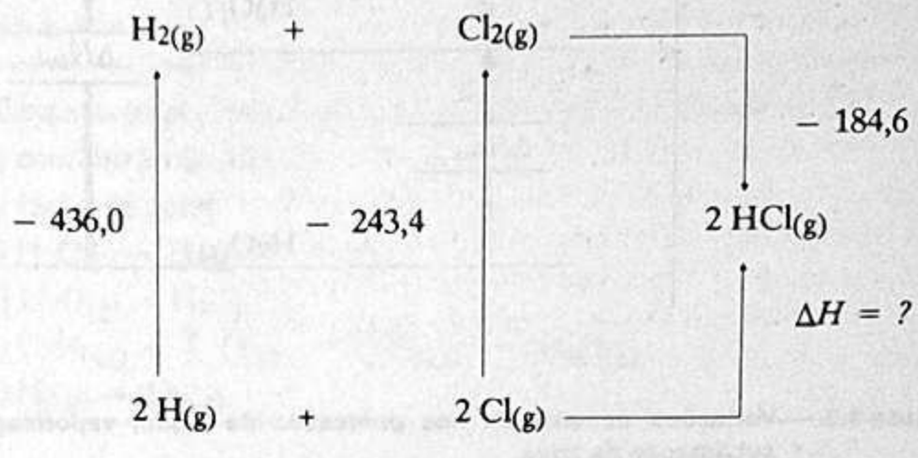


Figura 1.3. Ciclo termodinâmico para a formação de $HCl_{(g)}$.

Pela lei de Hess, a variação de entalpia *reagentes* → *produto final*, na reação direta, é a mesma que na transformação através de uma seqüência de reações. Assim,

$$\Delta H = -436{,}0 - 243{,}4 - 184{,}6 = -864{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}.$$

Em termos das equações químicas, pode-se perceber que a eq. (1.10) resulta da soma das eqs. (1.7), (1.8) e (1.9), cancelando-se, como de hábito, as espécies comuns de ambos os lados da igualdade. A variação de entalpia resultante será igual a $-\ 864{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}$, a soma das variações de entalpia das eqs. (1.7), (1.8) e (1.9).

Exercício 1.5

Através de um ciclo e, depois, algebricamente, calcule o valor de ΔH da reação

$$2\,H_2O_{(g)} + O_{2(g)} = 2\,H_2O_{2(g)}.$$

São também dados:

$$2\,H_{2(g)} + 2\,O_{2(g)} = 2\,H_2O_{2(g)}; \quad \Delta H = -272{,}62\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$2\,H_2O_{(g)} = 2\,H_{2(g)} + O_{2(g)}; \quad \Delta H = \ 483{,}64\ \text{kJ mol}^{-1}.$$

1.5 Entalpias de formação

Não é possível determinar a entalpia de modo absoluto. Mesmo que o fosse, não seria de maior interesse na Termoquímica, em que são relevantes as *diferenças* de entalpia entre produtos e reagentes.

Mesmo assim, é conveniente que se estabeleça uma escala arbitrária de referência, que vai permitir a atribuição de uma entalpia padrão para cada substância.

A entalpia H de qualquer substância é função da temperatura e da pressão. Se escolhermos a pressão de 1 atm como a pressão padrão, a *entalpia padrão* $H^\ominus$ será função apenas da temperatura. Assim, por exemplo, a entalpia padrão de uma dada substância elementar tem um valor que só depende da temperatura. Mas qual é esse valor? Como afirmamos acima, não é possível determiná-lo, porém convencionou-se atribuir-lhe o valor *zero* para qualquer substância elementar, a uma dada temperatura T:

$$H^\ominus(\text{C, grafita}, T) = 0$$
$$H^\ominus(\text{Cl}_2, \text{g}, T) = 0$$
$$H^\ominus(\text{Na, s}, T) = 0.$$

Observemos que, no caso do carbono, foi especificada a forma de grafita, pois esta é a forma alotrópica mais estável daquele elemento.

De modo geral, *o estado padrão de uma substância é a fase mais estável em que ela existe a 1 atm, numa dada temperatura*. Se se tratar de um gás, o estado deve ser o de gás ideal; se for uma solução, sua concentração em mol dm^{-3} deve ser unitária.[2]

Dessa forma, se uma reação química for efetuada nas condições de estado padrão, decorre da eq. (1.3) que

$$\Delta H^\ominus(\text{reação}) = \Sigma H^\ominus(\text{produtos}) - \Sigma H^\ominus(\text{reagentes}) \qquad (1.11)$$

Podemos, agora, definir entalpia padrão de formação. *A entalpia padrão de formação de uma dada substância,* $\Delta H_f^\ominus$, *é a variação de entalpia da reação em que, a partir de substâncias elementares, forma-se 1 mol dessa substância, estando todos os reagentes e o produto no estado padrão.* Por exemplo,

$$\text{C(grafita)} + \text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)}; \quad \Delta H_f^\ominus(\text{CO}_2, \text{g})$$

2. Mais exatamente, a atividade deve ser unitária. Todavia, esse rigor não será necessário para nossos propósitos.

Uma conseqüência óbvia dessa definição é que ΔH_f° de qualquer substância elementar é igual a zero:

$$Cu_{(s)} = Cu_{(s)}; \quad \Delta H_f^\circ(Cu,s) = 0$$
$$H_{2(g)} = H_{2(g)}; \quad \Delta H_f^\circ(H_2,g) = 0.$$

São conhecidas as entalpias padrão de formação de um grande número de substâncias. Esses valores, geralmente tabelados para a temperatura de 298 K, são muito úteis em cálculos termoquímicos, como teremos oportunidade de mostrar. A Tab. A.1, no Apêndice, relaciona dados termodinâmicos de algumas espécies a 298 K. Aliás, a não ser que se indique o contrário, essa será a temperatura de referência neste texto.[3] O diagrama de entalpia da fig. 1.4 ilustra as formações de $H_{(g)}$ e $H^+_{(g)}$.

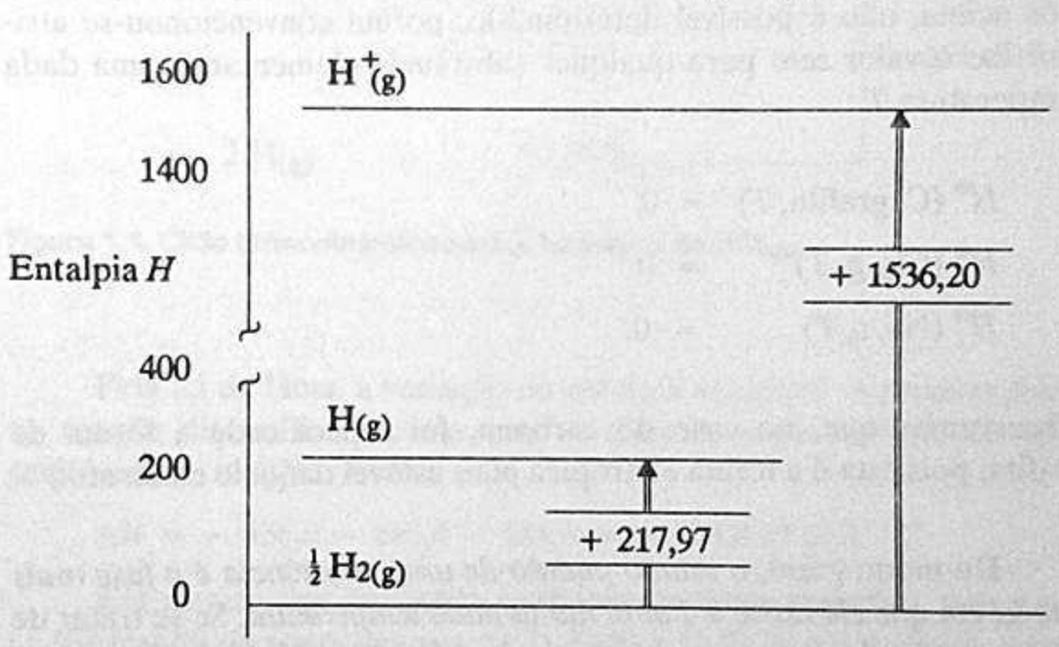


Figura 1.4. Diagrama de entalpia para a formação de $H_{(g)}$ e de $H^+_{(g)}$.

Podemos notar que, na Tab. A.1, uma mesma espécie pode aparecer em mais de um estado físico. Os valores das respectivas entalpias padrão de formação serão, certamente, diferentes.

3. Os dados termoquímicos que utilizamos foram extraídos principalmente do "Book of Data" (1984) e suplementados por Johnson (1982) e Dasent (1982). As tabelas do U.S. National Bureau of Standards são, provavelmente, a fonte primária mais importante.

Exercício 1.6

Construa um diagrama de entalpia ilustrando as formações de $H_2O_{(g)}$ e $H_2O_{(l)}$. A que corresponde a diferença de 44,01 kJ mol^{-1} entre esses valores?

1.6 Entalpias de reação a partir das entalpias de formação

Mostraremos agora que a variação de entalpia de qualquer transformação química pode ser calculada se forem conhecidas as entalpias de formação de todas as espécies envolvidas. Consideremos a combustão de $CH_{4(g)}$ e as reações de formação de $CH_{4(g)}$, $CO_{2(g)}$ e $H_2O_{(l)}$. Com essas reações, pode ser montado o ciclo da fig. 1.5.

Pela lei de Hess, a variação de entalpia da transformação (1) deve ser a mesma resultante das transformações (2) + (3). Assim,

$$\Delta H_f^\ominus (CO_2,g) + 2\Delta H_f^\ominus (H_2O,l) = \Delta H_f^\ominus (CH_4,g) + \Delta H_c^\ominus (CH_4,g)$$

(1) (2) (3)

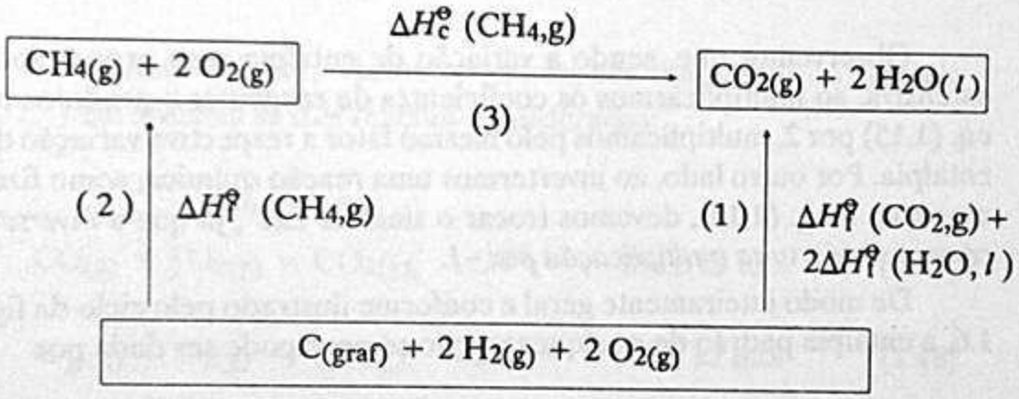


Figura 1.5. Ciclo termodinâmico envolvendo as reações de combustão de $CH_{4(g)}$ e de formação de $CH_{4(g)}$, $CO_{2(g)}$ e $H_2O_{(l)}$.

Dessa última expressão resulta

$$\Delta H_c^\ominus (CH_4,g) = \Delta H_f^\ominus (CO_2,g) + 2\Delta H_f^\ominus (H_2O,l) - \Delta H_f^\ominus (CH_4,g).$$

A obtenção de $\Delta H_c^\ominus (CH_4,g)$ poderia também ser feita sem o uso explícito do ciclo da fig. 1.5. Um método algébrico alternativo parte das seguintes equações:

$$CH_{4(g)} + 2\,O_{2(g)} = CO_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)} \quad (1.12)$$

$$C(\text{grafita}) + 2\,H_{2(g)} = CH_{4(g)} \quad (1.13)$$

$$C(\text{grafita}) + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \quad (1.14)$$

$$H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}\,O_{2(g)} = H_2O_{(l)} \quad (1.15)$$

Nota-se que a eq. (1.12) pode ser obtida pela soma da eq. (1.13) invertida, mais a eq. (1.14), mais duas vezes a eq. (1.15):

$$\begin{array}{lll} CH_{4(g)} = C(\text{grafita}) + 2\,H_{2(g)}\,; & - & \Delta H_f^\ominus\ (CH_4,g) \\ C(\text{grafita}) + O_{2(g)} = CO_{2(g)}\ ; & + & \Delta H_f^\ominus\ (CO_2,g) \\ 2\,H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2\,H_2O_{(l)}\ ; & + & 2\,\Delta H_f^\ominus\ (H_2O,l) \\ \hline CH_{4(g)} + 2\,O_{2(g)} = CO_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)}; & & \Delta H_c^\ominus\ (CH_4,g) \end{array}$$

Aplicando-se a lei de Hess, chega-se à mesma expressão para $\Delta H_c^\ominus$ (CH_4,g) que obtivemos pelo uso do ciclo da fig. 1.5:

$$\Delta H_c^\ominus\,(CH_4,g) = \Delta H_f^\ominus\,(CO_2,g) + 2\Delta H_f^\ominus\,(H_2O,l) - 2\Delta H_f^\ominus\,(CH_4,g)$$

Observemos que, sendo a variação de entalpia uma propriedade extensiva, ao multiplicarmos os coeficientes de reagentes e produtos na eq. (1.15) por 2, multiplicamos pelo mesmo fator a respectiva variação de entalpia. Por outro lado, ao invertermos uma reação química, como fizemos com a eq. (1.13), devemos trocar o sinal de $\Delta H^\ominus$, já que *a inversão corresponde a uma multiplicação por –1.*

De modo inteiramente geral e conforme ilustrado pelo ciclo da fig. 1.6, a entalpia padrão de qualquer reação sempre pode ser dada por

$$\Delta H^\ominus_{\text{reação}} = \Sigma\,\Delta H_f^\ominus\ (\text{produtos}) - \Sigma\,\Delta H_f^\ominus\ (\text{reagentes}) \qquad (1.16)$$

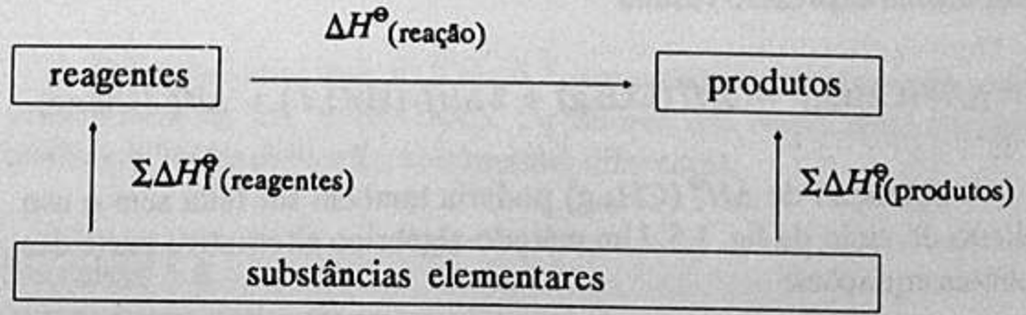


Figura 1.6. Ciclo termodinâmico para a equação $\Delta H^\ominus_{\text{reação}} = \Sigma\,\Delta H_f^\ominus\ (\text{produtos}) - \Sigma\,\Delta H_f^\ominus\ (\text{reagentes})$.

A eq. (1.16) evidencia a enorme importância das entalpias padrão de formação das espécies: *através desses valores, pode-se calcular a variação de entalpia de qualquer reação química que envolva as espécies referidas*. Muitos valores da Tab. A.1, como aqueles para o CO_2 e vários óxidos metálicos, podem ser medidos diretamente. Todavia, há compostos para os quais a reação de formação não é facilmente acessível experimentalmente. Nesses casos, recorre-se a métodos indiretos, como o uso de entalpias de combustão (Tab. 1.1). Vejamos um exemplo.

O monóxido de carbono é um agente poluidor da atmosfera bastante sério, sendo produzido, por exemplo, nos motores de automóveis. Sua entalpia padrão de formação é uma das que não podem ser determinadas diretamente. A razão disso é que esse gás não é obtido puro pela oxidação da grafita, em que se forma sempre algum $CO_{2(g)}$. Utilizemos, então, os valores das entalpias de formação do $CO_{2(g)}$ e de combustão do $CO_{(g)}$, para determinar $\Delta H_f^\ominus(CO,g)$.

Em primeiro lugar, vamos construir um diagrama de entalpia (fig. 1.7) envolvendo as três reações consideradas:

$$CO_{(g)} + \tfrac{1}{2}\,O_{2(g)} = CO_{2(g)}; \quad \Delta H^\ominus = -\,283{,}0\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad (1.17)$$

$$C_{(graf)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}; \quad \Delta H^\ominus = -\,393{,}5\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad (1.18)$$

$$C_{(graf)} + \tfrac{1}{2}\,O_{2(g)} = CO_{(g)}; \quad \Delta H^\ominus = ? \qquad (1.19)$$

Pelo diagrama, é óbvio que o valor procurado é a diferença $393{,}5 - (-\,283{,}0) = -\,110{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}$.

Uma outra resolução envolve a aplicação direta da lei de Hess às eqs. (1.17), (1.18) e (1.19). É fácil perceber que essa última pode ser obtida pela soma da eq. (1.18) com a eq. (1.17) invertida. Resulta desta adição:

$$\Delta H_f^\ominus\,(CO,g) = \Delta H_f^\ominus(CO_2,g) - \Delta H_c^\ominus\,(CO,g) =$$

$$= -\,393{,}5 - (-\,283{,}0) = -\,110{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}.$$

Tabela 1.1. Entalpias padrão de combustão de algumas substâncias, a 298 K.[4]

composto	fórmula	estado	$\Delta H_c^{\ominus}$ /(kJ mol^{-1})
monóxido de carbono	CO	g	− 283,0
metano	CH_4	g	− 890,3
etano	C_2H_6	g	−1559,7
propano	C_3H_8	g	−2219,2
n-butano	C_4H_{10}	g	−2876,5
n-pentano	C_5H_{12}	*l*	−3509,1
n-octano	C_8H_{18}	*l*	−5470,2
2-metilpropano	$(CH_3)_2CHCH_3$	g	−2868,5
ciclopropano	$(CH_2)_3$	g	−2091,4
ciclobutano	$(CH_2)_4$	g	−2720,9
ciclopentano	$(CH_2)_5$	*l*	−3289,4
cicloexano	$(CH_2)_6$	*l*	−3919,5
eteno	$CH_2=CH_2$	g	−1410,8
propeno	$CH_2=CHCH_3$	g	−2058,1
1,3-butadieno	$CH_2=CHCH=CH_2$	g	−2541,3
benzeno	C_6H_6	*l*	−3267,4
etino	$CH\equiv CH$	g	−1300,8
metanol	CH_3OH	*l*	− 726,0
etanol	C_2H_5OH	*l*	−1367,3
1-propanol	C_3H_7OH	*l*	−2021,0
2-propanol	$CH_3CHOHCH_3$	*l*	−2005,8
1-butanol	C_4H_9OH	*l*	−2675,6
1-pentanol	$C_5H_{11}OH$	*l*	−3328,7
1-hexanol	$C_6H_{13}OH$	*l*	−3983,8
α-d-glicose	$C_6H_{12}O_6$	s	−2802,5
sacarose	$C_{12}H_{22}O_{11}$	s	−5639,7
acetonitrila	CH_3CN	*l*	−1247,1
fenol	C_6H_5OH	s	−3053,4
piridina	$(CH)_5N$	*l*	−2783,2
uréia	NH_2CONH_2	s	− 632,2

[Fonte: Nuffield Advanced Science. *Book of Data*. ed. rev. Essex, Longman, 1984. Reproduzido com permissão].

4. Os estados físicos dos produtos são os seguintes: $CO_{2(g)}$, $H_2O_{(l)}$ e $N_{2(g)}$.

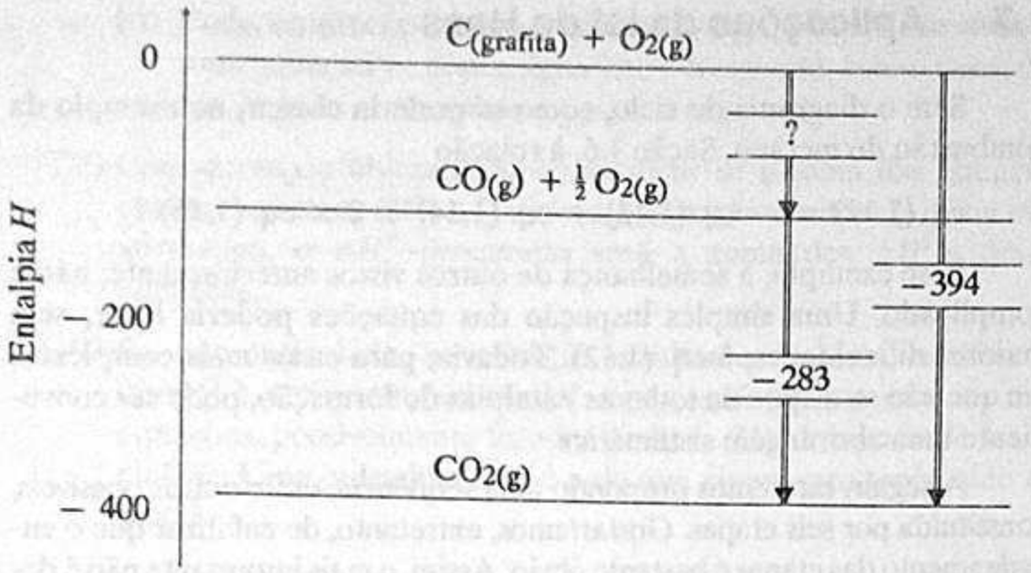


Figura 1.7. Diagrama de entalpia para a formação de $CO_{(g)}$ e de $CO_{2(g)}$.

Exercício 1.7

a) O hidrogênio é um combustível bastante atraente, uma vez que sua queima libera uma quantidade apreciável de energia e que o único produto formado é a água. Calcule o calor liberado na combustão de 1 mol de $H_{2(g)}$, produzindo $H_2O_{(l)}$.

b) O processo seria mais eficiente ou menos eficiente, se água gasosa fosse produzida? Qual é a diferença em kJ mol^{-1} ?

Exercício 1.8 [5]

Veículos movidos a hidrogênio estão sendo utilizados há algum tempo. Um dos modos para a estocagem desse combustível é na forma de hidretos metálicos, os quais podem ser reciclados. Hidretos mistos como $FeTiH_2$ são especialmente indicados.

a) Inicialmente, determine quantos litros de hidrogênio, nas CNTP, são liberados pela decomposição de 105,7 kg de $FeTiH_2$.

b) Qual é o calor liberado pela combustão completa desse volume de gás, formando água líquida?

c) Considerando que o calor de combustão da gasolina é, aproximadamente, $-4{,}8 \times 10^4$ kJ kg^{-1}, quantos quilogramas de gasolina fornecem a mesma energia que 105,7 kg de $FeTiH_2$? Comente esse resultado.

5. Adaptado de uma questão da prova de Química do Vestibular de 1983 da UFMG.

1.7 Aplicações da lei de Hess

Sem o diagrama de ciclo, como se poderia chegar, no exemplo da combustão do metano, Seção 1.6, à relação

$$\text{eq. (1.12)} = -\text{ eq. (1.13)} + \text{eq. (1.14)} + 2 \times \text{eq. (1.15)}\ ?$$

Esse exemplo, à semelhança de outros vistos anteriormente, não é complicado. Uma simples inspeção das equações poderia levar, sem maiores dificuldades, à eq. (1.12). Todavia, para casos mais complexos, em que não se dispõe de todas as entalpias de formação, pode ser conveniente uma abordagem sistemática.

A seguir, estaremos propondo uma seqüência, entre outras possíveis, constituída por seis etapas. Gostaríamos, entretanto, de enfatizar que o encadeamento das etapas é bastante óbvio. Assim, o mais importante não é decorar, mas perceber a lógica da seqüência. E praticar bastante!

(I) Escrever a equação balanceada da reação cujo $\Delta H^{\ominus}$ é desconhecido:
$aA + bB + cC + \ldots = pP + qQ + rR + \ldots ;\quad \Delta H^{\ominus}$

(II) Escrever as equações químicas balanceadas para as demais reações.

(III) Escolher, entre as equações disponíveis, aquela que tenha a espécie A; multiplicar essa equação e seu respectivo $\Delta H^{\ominus}$ por um coeficiente tal que se obtenham a moles de A como *reagente*.

Exemplos: a) se a equação envolvendo A for do tipo

$$A = C + D;\quad \Delta H^{\ominus}$$

o coeficiente será a e essa equação será escrita

$$aA = aC + aD;\quad a\Delta H^{\ominus}$$

b) se a equação envolvendo A for do tipo

$$E = 2A + F;\quad \Delta H^{\ominus}$$

o coeficiente será $-\frac{a}{2}$ e essa equação será escrita

$$aA + (\tfrac{a}{2})F = (\tfrac{a}{2})E;\quad -(\tfrac{a}{2})\Delta H^{\ominus}$$

Vale notar que um coeficiente *negativo* vai *inverter* a equação.

(IV) Repetir, *mutatis mutandis*, a etapa (III) para cada uma das espécies da reação de $\Delta H^{\ominus}$ desconhecido. Notar, entretanto, o seguinte:

a) Pode acontecer que uma determinada espécie já tenha sido incluída em uma equação anteriormente considerada; passar, nesse caso, à espécie seguinte.

b) Pode acontecer que uma espécie esteja presente em mais de uma equação — com a água isso é freqüente. Nesse caso, deixar de lado essa espécie e passar à seguinte.

(V) Considerada a última espécie, verificar se a soma das equações escritas nos itens (III) e (IV) leva à equação do item (I). Em caso afirmativo, o $\Delta H^{\ominus}$ procurado será a soma dos $\Delta H^{\ominus}$'s dessas equações.

(VI) Se, por outro lado, na equação resultante da soma referida no item (V), estiverem "sobrando" espécies, é porque uma ou mais equações, possivelmente listadas no item (II), deixaram de ser incluídas. Uma outra hipótese é a de que algum erro tenha sido cometido.

Consideremos um exemplo. A maior parte da energia utilizada por nosso organismo provém da oxidação da glicose, $C_6H_{12}O_{6(s)}$. Nessa reação, o calor liberado é de 2803 kJ mol^{-1}. A partir das entalpias de formação de $CO_{2(g)}$ e $H_2O_{(l)}$, calculemos a entalpia padrão de formação da glicose.

Utilizemos as regras:

(I) Equação balanceada da reação cujo $\Delta H^{\ominus}$ é desconhecido:

$$6\,C_{(graf)} + 6\,H_{2(g)} + 3\,O_{2(g)} = C_6H_{12}O_{6(s)};\quad \Delta H^{\ominus} = ? \qquad (1.20)$$

(II) Equações balanceadas das demais reações:

$$C_6H_{12}O_{6(s)} + 6\,O_{2(g)} = 6\,CO_{2(g)} + 6\,H_2O_{(l)};$$
$$\Delta H^{\ominus} = -2803\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad (1.21)$$

$$C_{(graf)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)};\quad \Delta H^{\ominus} = -393{,}5\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad (1.22)$$

$$H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}\,O_{2(g)} = H_2O_{(l)};\quad \Delta H^{\ominus} = -285{,}8\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad (1.23)$$

(III) Para a primeira espécie da eq. (1.20), tomamos a eq. (1.22) multiplicada por 6:

$$6\,C_{(graf)} + 6\,O_{2(g)} = 6\,CO_{2(g)};$$
$$\Delta H^{\ominus} = -6 \times 393{,}5\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad (1.24)$$

(IV) Para as demais espécies da eq. (1.20):

. $H_{2(g)}$: tomamos a eq. (1.23) multiplicada por 6:

$$6\,H_{2(g)} + 3\,O_{2(g)} = 6\,H_2O_{(l)};$$
$$\Delta H^{\ominus} = -6 \times 285{,}8\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad (1.25)$$

. $C_6H_{12}O_{6(s)}$: tomamos a eq. (1.21) invertida, ou seja, multiplicada por -1:

$$6\,CO_{2(g)} + 6\,H_2O_{(l)} = C_6H_{12}O_{6(s)} + 6\,O_{2(g)};$$
$$\Delta H^{\ominus} = -1 \times (-2803)\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad (1.26)$$

(V) Adicionando-se as eqs. (1.24), (1.25) e (1.26) obtemos a eq. (1.20) e seu $\Delta H^{\ominus}$ será $(-6 \times 393{,}5) + (-6 \times 285{,}8) + [-1 \times (-2803)] = -1273\ \text{kJ mol}^{-1}$.

Abordemos agora um outro exemplo focalizando o "gás d'água", uma mistura equimolar de monóxido de carbono e hidrogênio gasosos. Essa mistura foi bastante usada como combustível e é obtida pela reação entre água gasosa e carvão aquecido. Substituindo carvão por grafita, calculemos a variação de entalpia associada à produção de 30 g de "gás d'água" [1 mol de $CO_{(g)}$ + 1 mol de $H_{2(g)}$]. Dispõe-se das entalpias de formação de $CO_{2(g)}$, de combustão de $CO_{(g)}$ e $H_{2(g)}$ e de vaporização de $H_2O_{(l)}$.

Utilizemos, outra vez, a seqüência de regras proposta.

(I) $C_{(graf)} + H_2O_{(g)} = CO_{(g)} + H_{2(g)}$; $\Delta H^{\ominus} = ?$ (1.27)

(II) $C_{(graf)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$; $\Delta H^{\ominus} = -393{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}$ (1.28)

$CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = CO_{2(g)}$; $\Delta H^{\ominus} = -283{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}$ (1.29)

$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = H_2O_{(l)}$; $\Delta H^{\ominus} = -285{,}8\ \text{kJ mol}^{-1}$ (1.30)

$H_2O_{(l)} = H_2O_{(g)}$; $\Delta H^{\ominus} = 44{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}$ (1.31)

(III) Para a primeira espécie da eq. (1.27) tomamos a eq. (1.28) sem alteração.

(IV) Para as demais espécies da eq. (1.27):

. $H_2O_{(g)}$: (1.31) invertida;
. $CO_{(g)}$: (1.29) invertida;
. $H_{2(g)}$: (1.30) invertida.

(V) Adicionando-se:

eq. (1.27) = eq. (1.28) − eq. (1.31) − eq. (1.29) − eq. (1.30).

Logo,

$\Delta H^{\ominus} = -393{,}5 - 44{,}0 - (-283{,}0) - (-285{,}8) = 131{,}3\ \text{kJ mol}^{-1}$.

Exercício 1.9

Calcule a entalpia padrão de combustão de 30 g de "gás d'água". Suponha a formação de água líquida. Tendo em vista que, para produzir esses 30 g de mistura gasosa, são necessários 131,3 kJ, é vantajoso o uso do "gás d'água", estritamente sob o ponto de vista termodinâmico?

Exercício 1.10

A partir da entalpia padrão de combustão do etano e de outros dados que se fizerem necessários, calcule a entalpia de combustão do etileno. Suponha a formação de água líquida nas reações de combustão.

Exercício 1.11 [6]

Na comparação entre combustíveis, um dos aspectos a ser levado em conta é o calor liberado em sua queima. Um outro é o preço. Considere a seguinte tabela de entalpias de combustão:

combustível	$\Delta H_c^\ominus$ /(kJ mol^{-1})
hidrogênio molecular	− 285,8
álcool (etanol)	− 1367,3
gasolina (composição média C_8H_{18})	− 5470,2

a) Calcule o calor liberado na combustão completa de 1,0 kg de cada um dos combustíveis acima. Sob o ponto de vista termodinâmico, qual dos três combustíveis é o mais eficiente por quilograma consumido? Compare sua resposta com a do Exercício 1.8.

b) Sabendo-se que a densidade do álcool é 0,79 kg dm^{-3}, calcule a energia liberada na combustão de 1 dm^3 de álcool.

c) Gasolina e álcool têm sido muito usados no Brasil como combustíveis. A queima de 1,0 dm^3 de gasolina libera 3,373 × 10^4 kJ. Qual desses dois combustíveis é o mais econômico, na hipótese de o álcool ser vendido a aproximadamente 65% do preço da gasolina? E se for 75%?

1.8 Outras variações de entalpia

Na medida em que muitos processos físico-químicos têm nomes especiais, o mesmo ocorre com suas respectivas variações de entalpia e de energia interna.

a) *Energia de ionização* (também chamada "potencial de ionização"): é a energia mínima necessária para remover um elétron de uma espécie gasosa, neutra, no estado fundamental, a 0 K. Por exemplo, as energias envolvidas nos processos

$$Ca_{(g)} = Ca^+_{(g)} + e^-_{(g)}$$

$$NO_{(g)} = NO^+_{(g)} + e^-_{(g)}$$

são, respectivamente, as energias de ionização de $Ca_{(g)}$ e de $NO_{(g)}$.

6. Adaptado de uma questão da prova de Química do Vestibular de 1986 da UFMG.

A definição acima corresponde, de fato, à variação da *energia interna* $\Delta U^{\ominus}$, associada a uma *primeira* ionização. Há tantas energias de ionização quantos são os elétrons de uma determinada espécie. A energia associada ao processo

$$Ca^{+}_{(g)} = Ca^{2+}_{(g)} + e^{-}_{(g)}$$

é a *segunda* energia de ionização de $Ca_{(g)}$. O índice inferior **g** indica estado de gás ideal, ou seja, a não existência de interação entre as espécies.

As energias de ionização de moléculas e átomos são sempre positivas, pois o processo de remoção de elétrons de espécies neutras (ou positivas) é sempre endotérmico. A Tab. A.2, no Apêndice, relaciona energias de ionização dos elementos e a Tab. 1.2, de algumas moléculas comuns.

molécula	$\Delta U^{\ominus}$/(kJ mol^{-1})
H_2	1490
N_2	1503
O_2	1165
CO	1352
NO	894
NO_2	944

Tabela 1.2. Energias de ionização de algumas moléculas, a 0 K.

Em cálculos termoquímicos usuais, rigorosamente seriam necessárias as *entalpias padrão de ionização*, a 298 K, $\Delta H^{\ominus}_{i}$, uma vez que os processos geralmente se referem a condições de pressão constante de 1 atm e temperatura ambiente. Isso implica na conversão das *energias* de ionização (variações da energia interna $\Delta U^{\ominus}$) em variações de *entalpia* padrão, $\Delta H^{\ominus}$, a 298 K. Todavia, a diferença entre essas grandezas é usualmente pequena e pode ser ignorada, exceto em trabalhos mais precisos.

Esse mesmo tipo de consideração aplica-se às *energias* de afinidade eletrônica, de rede e de dissociação de ligações, que abordaremos em breve, e às respectivas variações de *entalpia*. Para maiores detalhes, o leitor interessado poderá consultar textos de físico-química ou de termodinâmica. Em particular, sugerimos a excelente obra de Dasent (1982), especialmente voltada para a Química Inorgânica.

Exercício 1.12

Utilizando o diagrama da fig. 1.4, determine $\Delta H^{\ominus}_{i}$(H,g).

b) *Energia de afinidade eletrônica*: é a energia envolvida na adição de um elétron a uma espécie gasosa, neutra, no estado fundamental, a 0 K. Assim, as variações de energia interna $\Delta U^{\ominus}$ nos processos

$$O_{(g)} + e^-_{(g)} = O^-_{(g)}$$
$$H_{(g)} + e^-_{(g)} = H^-_{(g)}$$

são as *primeiras* energias de afinidade eletrônica de $O_{(g)}$ e $H_{(g)}$, respectivamente.

A definição acima é a da *primeira* afinidade eletrônica. Prevalecem aqui as considerações feitas no item anterior: em cálculos termoquímicos, estão envolvidas usualmente *entalpias* de afinidade eletrônica nas condições de estado padrão, $\Delta H^{\ominus}_{ae}$, as quais, entretanto, não diferem significativamente das energias a 0 K, $\Delta U^{\ominus}$.

A maioria das primeiras afinidades eletrônicas corresponde a processos exotérmicos. No entanto, a partir da segunda, os processos são sempre endotérmicos.

Cabe aqui uma palavra de cautela. Existe uma outra convenção relativa à afinidade eletrônica, em que ela é simbolizada por AE (em vez de $\Delta U^{\ominus}$ ou de $\Delta H^{\ominus}_{ae}$) e para a qual, lamentavelmente, a convenção de sinal usada é a *inversa* da convenção termodinâmica. Assim, processos exotórmicos têm $AE > 0$:

$$F_{(g)} + e^-_{(g)} = F^-_{(g)}; \quad AE = +328 \text{ kJ mol}^{-1};$$
$$\Delta H^{\ominus}_{ae} = -328 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Portanto, deve-se sempre verificar na literatura qual é a convenção que está sendo adotada. A Tab. 1.3 relaciona alguns valores de energias de afinidade eletrônica.

c) *Entalpia de atomização*, $\Delta H^{\ominus}_{at}$: é a variação de entalpia envolvida na transformação, em átomos gasosos, de um mol de uma substância no estado padrão. Por exemplo,

$I_{2(s)} = 2\ I_{(g)}$	$\Delta H^{\ominus}_{at}\ (I_2,s)$
$C_{(graf)} = C_{(g)}$	$\Delta H^{\ominus}_{at}\ (C,graf)$
$Na_{(s)} = Na_{(g)};$	$\Delta H^{\ominus}_{at}\ (Na,s)$
$CH_{4(g)} = C_{(g)} + 4\,H_{(g)};$	$\Delta H^{\ominus}_{at}\ (CH_4,g).$

Exercício 1.13

As entalpias de atomização são sempre positivas. Em termos de ligações químicas, como isso pode ser explicado?

Não se deve confundir o processo de *atomização* com o de *sublimação*. Nesse, há uma mudança da fase sólida para a gasosa, mas não ocorre necessariamente a formação de *átomos* gasosos. Assim, na sublimação do iodo, por exemplo, obtém-se iodo *molecular*, $I_{2(s)} = I_{2(g)}$, e não iodo atômico, como o exemplo acima.

Tabela 1.3. Energias de afinidade eletrônica, a 0 K.

Z	elemento	$\Delta U^{\circ}/(kJ\ mol^{-1})$
1	H	− 72,774
2	He	0
3	Li	− 59,8
4	Be	0
5	B	− 27
6	C	− 122,3
7	N	7
8	$O \rightarrow O^-$	− 141,1
	$O^- \rightarrow O^{2-}$	798
9	F	− 328
10	Ne	0
11	Na	− 52,7
12	Mg	0
13	Al	− 44
14	Si	− 133,6
15	P	− 72
16	$S \rightarrow S^-$	− 200,42
	$S^- \rightarrow S^{2-}$	640
17	Cl	− 348,8
18	Ar	0
19	K	− 48,36
29	Cu	− 118
32	Ge	− 115
33	As	− 77
34	Se	− 194,97
35	Br	− 324,6
37	Rb	− 46,89
47	Ag	− 125,7
50	Sn	− 120
51	Sb	− 100
52	Te	− 190,16
53	I	− 295,4
55	Cs	− 45,5
79	Au	− 222,76

A entalpia de atomização só será igual à entalpia de sublimação nos poucos casos em que uma *substância elementar* existir como gás *monoatômico* na fase gasosa. Um exemplo é:

$$Ar_{(s)} = Ar_{(g)}; \quad \Delta H^{\ominus}_{at}(Ar,s) = \Delta H^{\ominus}_{sub}(Ar,s).$$

Podemos ainda notar que, para a atomização de *substâncias elementares*, a variação de entalpia correspondente pode ser expressada apenas em termos das entalpias padrão de formação dos respectivos elementos gasosos. Dessa forma,

$$\Delta H^{\ominus}_{at}(C,graf) = \Delta H^{\ominus}_{f}(C,g)$$
$$\Delta H^{\ominus}_{at}(Cl_2,g) = 2\,\Delta H^{\ominus}_{f}(Cl,g).$$

Isso *não* se aplica a substâncias *compostas*, como a molécula de metano, CH_4.

Exercício 1.14

Utilize a eq. (1.16) para escrever as expressões matemáticas para as entalpias de atomização do cloro molecular e do metano. Analise as expressões obtidas à luz das considerações do último parágrafo.

d) *Energia de rede*: é a energia liberada quando o número apropriado de íons gasosos é reunido para formar 1 mol do sólido iônico correspondente, a 0 K. Por exemplo, as energias liberadas nos processos

$$Na^{+}_{(g)} + Cl^{-}_{(g)} = NaCl_{(s)}$$
$$Ca^{2+}_{(g)} + 2\,F^{-}_{(g)} = CaF_{2(s)}$$

são as energias de rede dos sólidos obtidos.

De novo, são as *entalpias de rede* no estado padrão, $\Delta H^{\ominus}_{r}$, que são necessárias nos cálculos termoquímicos usuais. Também aqui, é geralmente pequena a diferença numérica entre $\Delta U^{\ominus}$ e $\Delta H^{\ominus}_{r}$.

As entalpias de rede não podem ser determinadas diretamente. Assim, os valores "experimentais" de que se dispõe são, na realidade, obtidos através de ciclos termodinâmicos. Esses ciclos, quando aplicados à formação de compostos iônicos, são geralmente denominados *ciclos de Born-Haber*. Vejamos um exemplo.

Suponhamos que se deseje calcular a energia de rede do cloreto de sódio. A partir das definições das diversas variações de entalpia envolvidas, podemos montar o diagrama da fig. 1.8.

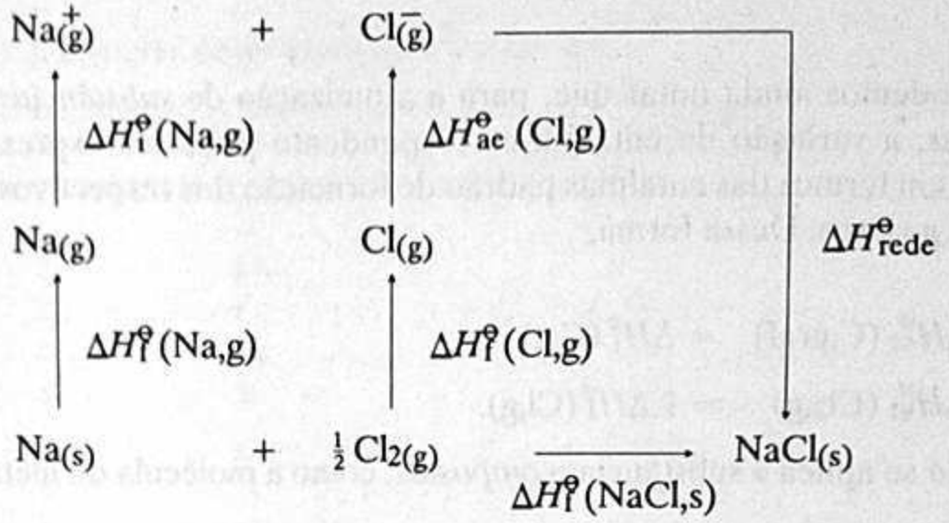


Figura 1.8. Ciclo de Born-Haber para $NaCl_{(s)}$.

Como sabemos, a variação de entalpia *reagentes → produto final*, na transformação direta, deve ser a mesma que na transformação feita através de uma seqüência de etapas. Assim,

$$\Delta H^\ominus_f(\text{NaCl,s}) = \Delta H^\ominus_f(\text{Na,g}) + \Delta H^\ominus_f(\text{Cl,g}) + \Delta H^\ominus_i(\text{Na,g}) + \\ + \Delta H^\ominus_{ae}(\text{Cl,g}) + \Delta H^\ominus_r(\text{NaCl,s}).$$

Logo,

$$-411{,}2 = 107{,}3 + 121{,}7 + 502{,}0 + (-348{,}8) + \Delta H^\ominus_r$$

Daí obtemos $\Delta H^\ominus_r = -793{,}4\ \text{kJ mol}^{-1}$.

Exercício 1.15

Explicitando as equações químicas respectivas e fazendo sua adição, demonstre que a lei de Hess foi corretamente aplicada na determinação da energia de rede do cloreto de sódio.

Exercício 1.16

Determine a variação de entalpia para o processo

$O_{(g)} + 2\,e^-_{(g)} = O^{2-}_{(g)}$.

Utilize exclusivamente os valores das entalpias referentes a atomização de $Ca_{(s)}$, primeira e segunda ionizações de $Ca_{(g)}$, atomização de $O_{2(g)}$, formação de $CaO_{(s)}$ e entalpia de rede de $CaO_{(s)}$, essa última igual a $-3454\ kJ\ mol^{-1}$.

Ciclos termodinâmicos podem também ser usados para a discussão da estabilidade de compostos, mesmo que sejam desconhecidos — talvez se tenha interesse em sua síntese ... A questão da estabilidade termodinâmica das espécies será tratada com mais detalhes nos Caps. 3 e 4. Podemos, entretanto, adiantar que, em geral, quanto *mais negativa* for a entalpia de formação de um composto, tanto *mais estável* ele será. Discutamos, como exemplo, as estabilidades relativas de $CaF_{(s)}$ e $CaF_{2(s)}$ e a razão de $CaF_{(s)}$ não existir.

Veremos no Cap. 5 que as energias de rede podem ser calculadas teoricamente [eq.(5.9)]. Sem nos preocuparmos, no momento, com o modo pelo qual esses cálculos são feitos, vamos aceitar que, para o composto hipotético $CaF_{(s)}$, obtém-se $\Delta H^\ominus_r = -795\ kJ\ mol^{-1}$ (Exercício 5.9). Utilizando esse valor e outros das Tabs. A.1, 1.2 e 1.3, pode-se chegar, através de um ciclo de Born-Haber, a $\Delta H^\ominus_f$ (CaF,s) $= -276\ kJ\ mol^{-1}$. A julgar apenas por esse resultado, a expectativa é de que $CaF_{(s)}$ seja um composto estável.

Montando-se agora um ciclo de Born-Haber para $CaF_{2(s)}$ ($\Delta H^\ominus_r = -2635\ kJ\ mol^{-1}$), obtém-se $\Delta H^\ominus_f$ (CaF_2,s) $= -1220\ kJ\ mol^{-1}$. Portanto, $CaF_{2(s)}$ deve ser muito mais estável. Mas isso, em si, não impediria a existência de $CaF_{(s)}$. Por que, então, ele não existe?

Calculemos a entalpia padrão para a reação de decomposição de $CaF_{(s)}$ em $CaF_{2(s)}$ e $Ca_{(s)}$:

$$2\,CaF_{(s)} = CaF_{2(s)} + Ca_{(s)}.$$

Utilizando a eq. (1.16),

$$\Delta H^\ominus = \Sigma\,\Delta H^\ominus_{f(produtos)} - \Sigma\,\Delta H^\ominus_{f(reagentes)}$$

obtemos $\Delta H^\ominus = -668\ kJ\ mol^{-1}$. Essa reação é muito exotérmica e deverá ter enorme tendência para ocorrer.

Pode-se concluir, pois, que a razão por que $CaF_{(s)}$ não existe é que ele, mesmo se pudesse ser formado, decompor-se-ia inexoravelmente em $CaF_{2(s)}$.

Para outros exemplos de aplicações da Termodinâmica à Química Inorgânica, recomendamos o livro de Johnson (1982).

Exercício 1.17

a) Considere o composto hipotético $NaCl_{2(g)}$, em que estaria presente o íon Na^{2+}. Cálculos aproximados, utilizando a eq. (5.9), sugerem que sua energia de rede estaria em torno de $-2200\ kJ\ mol^{-1}$. Considerando esse valor tão baixo, por que é que o composto não existe?

b) Calcule a entalpia padrão de formação desse composto. A julgar pelo valor obtido, $NaCl_{2(g)}$ seria estável? Qual etapa, no ciclo, é a principal responsável pelo valor positivo muito elevado de ΔH_f° $(NaCl_{2,s})$?

O Exercício 1.17 mostra, portanto, que mesmo sendo a entalpia de rede de $NaCl_{2(g)}$ quase três vezes menor do que a de $NaCl_{(s)}$, ela não é ainda negativa o suficiente para compensar a segunda energia de ionização do sódio.

1.9 Entalpia média de ligação

Consideremos o processo de atomização do metano:

$$CH_{4(g)} = C_{(g)} + 4\,H_{(g)}\ ;\ \Delta H^\circ = 1663{,}5\ kJ\ mol^{-1} \qquad (1.32)$$

Desde que, nesse processo, são rompidas quatro ligações carbono-hidrogênio de uma espécie gasosa, pode-se atribuir a cada uma dessas ligações uma *entalpia média de ligação*, E(C-H), igual a $1663{,}5/4 = 416\ kJ\ mol^{-1}$.

Notemos que, para o cálculo de entalpias de ligação, *a espécie a ser atomizada deve estar no estado gasoso*, de modo a não haver interações intermoleculares a serem consideradas.

Como discutiremos a seguir, o conceito de entalpia média de ligação não é rigoroso. Seu uso, entretanto, justifica-se diante dos resultados numéricos razoáveis que são obtidos na estimativa de entalpias de reação. Ademais, esse conceito é muito útil para comparar forças de ligação e ajuda no entendimento de estruturas moleculares e mecanismos de reação.

Com mais rigor, deveríamos estar falando de *energias* de ligação a 0 K. Entretanto, pelas razões já expostas, em geral são consideradas sinônimas as expressões "entalpia média de ligação", "entalpia de ligação" e "energia de ligação".

Entalpias médias de ligação só farão sentido se os valores calculados se mostrarem razoavelmente constantes, pelo menos em moléculas afins. Assim, a entalpia média da ligação C-C, E(C-C), deverá ser aproximadamente a mesma nas moléculas de etano e propano, por exemplo. Isso ocorreria?

Vamos demonstrar que esse é realmente o caso. Calcularemos E(C-C) nesses dois hidrocarbonetos utilizando suas respectivas entalpias padrão de formação, bem como ΔH_f°(C,g), ΔH_f°(H,g) e o valor de E(C-H) obtido da atomização do metano.

a) Cálculo de E(C-C) em $C_2H_{6(g)}$

A equação da reação de atomização de $C_2H_{6(g)}$ é

$$C_2H_{6(g)} = 2\,C_{(g)} + 6\,H_{(g)}$$

A entalpia de atomização será dada por

$$\Delta H_{at}^\circ(C_2H_6,g) = 2\Delta H_f^\circ(C,g) + 6\Delta H_f^\circ(H,g) - \Delta H_f^\circ(C_2H_6,g) =$$
$$= 2 \times 716{,}7 + 6 \times 218{,}0 - (-84{,}7) = 2826\ \text{kJ mol}^{-1}.$$

Todavia, na atomização, ocorre a quebra de uma ligação C-C e de seis ligações C-H. Assim,

$$\Delta H_{at}^\circ(C_2H_6,g) = E(\text{C-C}) + 6\,E(\text{C-H}).$$

Daí, resulta que

$$E(\text{C-C}) = \Delta H_{at}^\circ(C_2H_6,g) - 6\,E(\text{C-H}) = 2826 - 6 \times 416$$
$$E(\text{C-C}) = 330\ \text{kJ mol}^{-1}.$$

b) Cálculo de E(C-C) em $C_3H_{8(g)}$

A equação da reação de atomização de $C_3H_{8(g)}$ e a respectiva variação de entalpia são dadas por

$$C_3H_{8(g)} = 3\,C_{(g)} + 8\,H_{(g)}$$
$$\Delta H_{at}^\circ(C_3H_8,g) = 3\Delta H_f^\circ(C,g) + 8\Delta H_f^\circ(H,g) - \Delta H_f^\circ(C_3H_8,g) =$$
$$= 3 \times 716{,}7 + 8 \times 218{,}0 - (-104{,}5) = 3999\ \text{kJ mol}^{-1}.$$

A atomização do propano acarreta a quebra de duas ligações C-C e de oito ligações C-H. Portanto,

$$\Delta H^{\ominus}_{at}\,(C_3H_8,g) = 2\,E(\text{C-C}) + 8\,E(\text{C-H}).$$

De onde obtemos

$$E(\text{C-C}) = \tfrac{1}{2}\,(3999 - 8 \times 416) = 336\ \text{kJ mol}^{-1}.$$

Os dois valores obtidos, 330 e 336 kJ mol^{-1}, diferem em menos de 2%, o que é considerado uma boa aproximação em cálculos termoquímicos. Portanto, esse exemplo sugere ser razoável o uso de entalpias médias de ligação.

Exercício 1.18

O valor de $\Delta H^{\ominus}$ da eq. (1.32) não pode ser medido diretamente. Confirme o valor dado, a partir das entalpias padrão de formação das substâncias envolvidas.

O processo de atomização de uma molécula poliatômica pode ser desdobrado numa série de etapas, cada uma delas envolvendo a quebra de uma única ligação. A cada etapa corresponderá uma *entalpia de dissociação de ligação*, representada pela letra D:

$$CH_{4(g)} = CH_{3(g)} + H_{(g)};\ \Delta H^{\ominus} = D(CH_3\text{-H}) = 431{,}7\ \text{kJ mol}^{-1}$$
$$CH_{3(g)} = CH_{2(g)} + H_{(g)};\ \Delta H^{\ominus} = D(CH_2\text{-H}) = 471{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}$$
$$CH_{2(g)} = CH_{(g)} + H_{(g)};\ \Delta H^{\ominus} = D(\text{CH-H}) = 422\ \text{kJ mol}^{-1}$$
$$CH_{(g)} = C_{(g)} + H_{(g)};\ \Delta H^{\ominus} = D(\text{C-H}) = 338{,}7\ \text{kJ mol}^{-1}.$$

As diferenças entre esses valores são significativas. Esse fato, entretanto, não invalida o que afirmamos acima. Respeitadas certas condições (que serão discutidas posteriormente), as entalpias médias de ligação podem ser usadas com bastante sucesso em cálculos termoquímicos e em outras considerações, como ilustraremos em breve. A Tab. 1.4 relaciona valores de entalpias médias de ligação a 298 K. Algumas dessas entalpias, em particular aquelas de ligações envolvendo o carbono, foram ajustadas empiricamente de modo a minimizar as discrepâncias entre valores calculados e dados experimentais.

Tabela 1.4. Entalpias médias de ligação, a 298 K. #

Ligação	$\Delta H^{\circ}/(kJ\ mol^{-1})$	d/pm	composto
H – H	435,9	74	H_2
H – C	413	108	•
H – C	435	109	CH_4
H – N	391	101	NH_3
H – O	464	96	H_2O
H – F	568,0	92	HF
H – Si	318	148	SiH_4
H – P	321	144	PH_3
H – S	364	134	H_2S
H – Cl	432,0	127	HCl
H – Ge	285	153	GeH_4
H – As	297	152	AsH_3
H – Se	313	146	H_2Se
H – Br	366,3	141	HBr
H – I	298,3	161	HI
C – C	347	154	•
C = C	612	134	•
C ≡ C	838	120	•
C – N	286	147	•
C = N	615	130	•
C ≡ N	887	116	•
C – O	358	143	•
C – O	336	143	CH_3OH
C = O	805	116	CO_2
C = O	695	121	HCHO
C = O	736	122	aldeídos
C = O	749	122	cetonas
C ≡ O	1077	113	CO
C – F	467	138	•
C – F	452	139	CH_3F
C – F	485	132	CF_4
C – S	289	182	•
C = S	578	160	CS_2
C – Cl	346	177	•
C – Cl	327	177	CCl_4

Continua.

Tabela 1.4. Entalpias médias de ligação, a 298 K.

(conclusão)

Ligação	ΔH°/(kJ mol^{-1})	d/pm	composto
C – Br	290	194	•
C – Br	285	194	CBr_4
C – I	228	214	•
C – I	234	214	CH_3I
N – N	158	145	N_2H_4
N = N	410	120	$C_6H_{14}N_2$
N ≡ N	945,4	110	N_2
N – O	214	120	HNO_2
N = O	587	114	NOF
N – F	278	136	NF_3
N ≡ P	582	149	PN
O – O	144	148	H_2O_2
O = O	498,3	121	O_2
F – F	158	142	F_2
Na – Na	72	308	Na_2
P – P	198	221	P_4
P ≡ P	485	189	P_2
S – S	266	205	S_8
S = S	429,2	189	S_2
Cl – Cl	243,4	199	Cl_2
K – K	49	392	K_2
Br – Br	192,9	228	Br_2
I – I	151,2	267	I_2

Valores ordenados segundo a ordem crescente dos números atômicos

• Valores médios

[Fonte: Nuffield Advanced Science. *Book of Data*. ed. rev. Essex, Longman, 1984. Reproduzido com permissão].

Exercício 1.19

Escreva a equação da atomização de 2-metilpropano gasoso, $(CH_3)_2CHCH_{3(g)}$. Através de um raciocínio semelhante àquele usado nos cálculos de E(C-C) em $C_2H_{6(g)}$ e $C_3H_{8(g)}$, faça uma estimativa da entalpia padrão de formação de 2-metilpropano. Use os valores tabelados de E(C-C), E(C-H), ΔH_f°(C,g) e ΔH_f°(H,g). Compare o valor obtido com o experimental (Tab. A.1).

Conforme esperado, ligações simples, duplas e tríplices têm entalpias de ligação diferentes. Mais precisamente, podemos dizer que a *ordem*[7] de uma ligação reflete-se na variação de entalpia associada à sua ruptura. Para o carbono, a Tab. 1.4 registra $E(C \equiv C) = 838\ kJ\ mol^{-1}$, $E(C=C) = 612\ kJ\ mol^{-1}$ e $E(C\text{-}C) = 347\ kJ\ mol^{-1}$. Portanto, pode-se ter uma idéia sobre a ordem de uma ligação conhecendo-se o valor de sua entalpia.

Exercício 1.20

Sabendo-se que $\Delta H^{\ominus}_{at}\ (H_2O_2,g) = 1070\ kJ\ mol^{-1}$ e que $E(O\text{-}H) = 464\ kJ\ mol^{-1}$, calcule a entalpia da ligação oxigênio-oxigênio na molécula de peróxido de hidrogênio. Considerando que $E(O=O) = 498\ kJ\ mol^{-1}$, o que se pode dizer sobre a ordem da ligação oxigênio-oxigênio, OL(O-O), nessa molécula?

Acreditamos ser importante salientar que os valores das entalpias de ligação são sempre *positivos*, uma vez que elas são *definidas* para o processo endotérmico de *quebra* de ligações. Portanto, em cálculos termoquímicos, é importante que se identifiquem adequadamente quais ligações estão sendo rompidas ($\Delta H^{\ominus} > 0$) e quais estão sendo formadas ($\Delta H^{\ominus} < 0$). Consideremos o seguinte exemplo.

Deseja-se calcular, a partir das entalpias médias de ligação, a entalpia da reação

$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} = 2\,HCl_{(g)};\quad \Delta H^{\ominus} = 2\,\Delta H^{\ominus}_{f}(HCl,g).$$

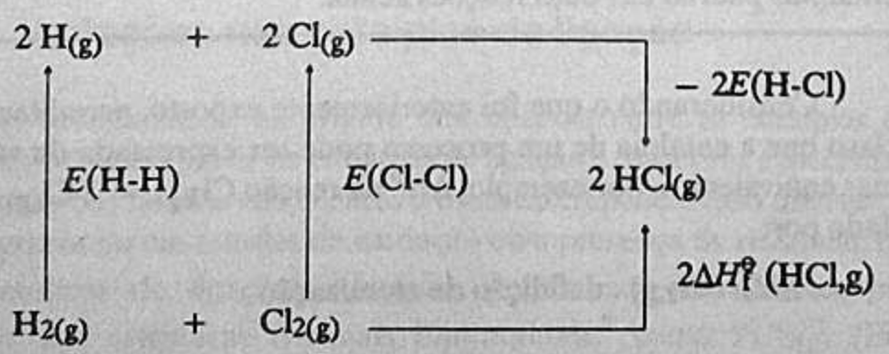


Figura 1.9. Ciclo termodinâmico para a formação de $HCl_{(g)}$.

7. Podemos pensar em ordem de ligação como o número de pares de elétrons compartilhados entre dois átomos. Esse conceito será abordado com mais detalhes nos Caps. 5 e 6.

Nesse processo, foram rompidas uma ligação H-H e uma Cl-Cl, formando-se duas ligações H-Cl. A entalpia da reação será dada pela *soma algébrica* das respectivas entalpias de ligação:

$$\Delta H^\ominus = E(\text{H-H}) + E(\text{Cl-Cl}) - 2\,E(\text{H-Cl}) =$$
$$= 435{,}94 + 243{,}4 - 2 \times 432{,}0 = -184{,}7\ \text{kJ mol}^{-1}.$$

O diagrama da fig. 1.9 facilita visualizar o que acabamos de expor e, na verdade, permite que se faça a seguinte generalização, que prevalece para reações envolvendo exclusivamente *espécies gasosas*:[8]

$$\Delta H^\ominus_{\text{reação}} = \Sigma\,|E(\text{lig. rompidas})| - \Sigma\,|E(\text{lig. formadas})|$$

Exercício 1.21

O hidrogênio pode ser obtido industrialmente a partir de gás natural. Numa primeira etapa, metano é tratado com vapor d'água, produzindo $CO_{(g)}$ e $H_{2(g)}$:

$$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} = CO_{(g)} + 3\,H_{2(g)}.$$

Essa mistura gasosa, com excesso de vapor, passa sobre um catalisador de ferro a 400°C, quando ocorre a reação:

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} = CO_{2(g)} + H_{2(g)}.$$

Calcule, a partir dos valores tabelados de entalpias de ligação, as entalpias padrão das duas reações acima.

Considerando o que foi anteriormente exposto, acreditamos estar claro que a entalpia de um processo pode ser expressada de várias formas equivalentes. Por exemplo, $\Delta H^\ominus$ da reação $Cl_{2(g)} = 2\,Cl_{(g)}$ pode ser dado por:

. $\Delta H^\ominus_{at}\,(Cl_2,g)$: definição de atomização

. $2\Delta H^\ominus_f\,(Cl,g)$: eq. (1.16)

. $E(\text{Cl-Cl})$: entalpia média de ligação.

8. Não obstante a clareza do ciclo, poderia ser argüido que as entalpias de reação acabam sendo calculadas como "entalpias de ligação nos reagentes menos entalpias de ligação no produto" e que isso estaria em contradição com a eq. (1.16):

$$\Delta H^\ominus = \Sigma\,\Delta H^\ominus_{f\,(\text{produtos})} - \Sigma\,\Delta H^\ominus_{f\,(\text{reagentes})}.$$

Não se trata de uma contradição! Os termos do lado direito da eq. (1.16) são entalpias de *formação*, os quais *não podem* ser substituídos por entalpias de *ligação*.

Exercício 1.22

Expresse de modos diferentes as variações de entalpia das reações abaixo. Pode haver necessidade de desdobrá-las em mais de uma etapa. Note que os 8 átomos de S em $S_{8(s)}$ – que é o estado padrão do enxofre – constituem um anel fechado, em forma de coroa(fig. 9.12); as ligações entre os átomos são simples.

a) $C_{(g)} + 4\,H_{(g)} = CH_{4(g)}$;

b) $H_{2(g)} = 2\,H_{(g)}$;

c) $S_{8(s)} = 8\,S_{(g)}$.

Exercício 1.23

Faça uma estimativa de E(C-C) a partir da entalpia de combustão do etano. Além desse dado, suponha que só estão disponíveis os seguintes: E(C-H) e E(C=O), na molécula de CO_2; entalpias de vaporização da água líquida e de atomização da água gasosa; entalpia de atomização da molécula de oxigênio.

1.10 Variações nas entalpias de ligação

Em muitos casos, há grande discrepância entre as entalpias de reação calculadas a partir de entalpias de ligação e os valores experimentais. Alguns dos fatores subjacentes a essas discrepâncias são diferenças em estruturas ou em estados de oxidação ou a presença de ressonância.

Entalpias de ligações diferentes podem ser encontradas, por exemplo, em estruturas trigonais bipiramidais,[9] como $PCl_{5(g)}$ (Fig. 1.10a), em que as posições axiais e equatoriais não são equivalentes, ou em estruturas como a do diborano (Fig. 1.10b), em que há dois hidrogênios em ponte e quatro terminais – portanto, também não equivalentes.[10]

9. Geometria molecular será tratada com relativo detalhe na Seção 5.14.

10. As ligações químicas nessa espécie serão discutidas na Seção 6.11.

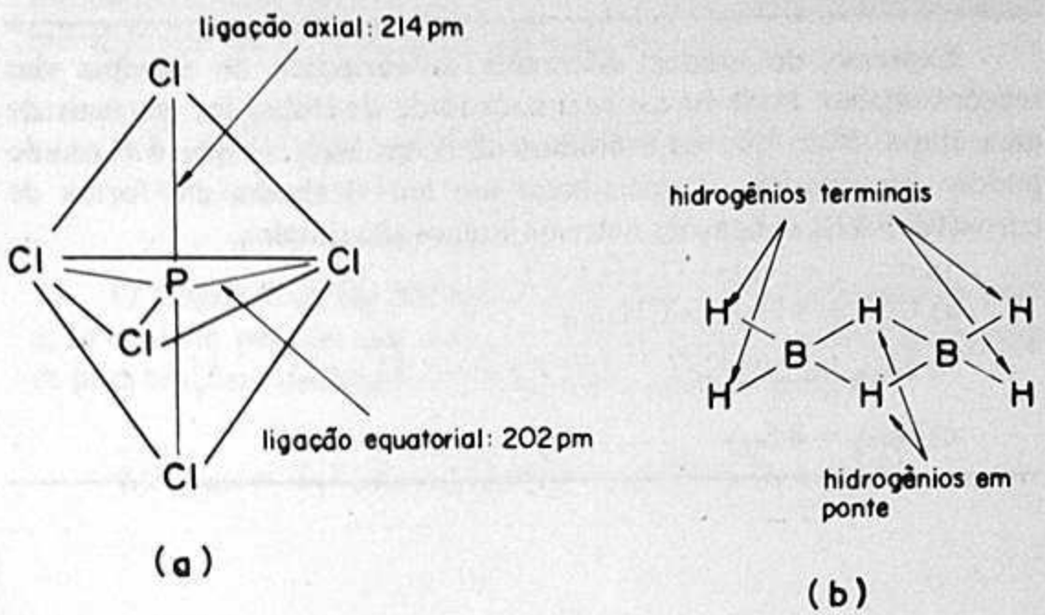


Figura 1.10. Estruturas de (a) pentacloreto de fósforo e (b) diborano.

Na molécula de $PCl_{5(g)}$, as três ligações equatoriais são mais curtas (202 pm) do que as duas axiais (214 pm). Portanto, essas devem ser mais fracas, ou seja, sua entalpia de ligação deve ser menor.

De fato, isso pode ser comprovado mediante os seguintes cálculos. Pelos métodos usuais, pode-se obter que o valor de E(P-Cl), em $PCl_{3(g)}$, é igual a 322 kJ mol^{-1}. Supondo-se que as ligações equatoriais em $PCl_{5(g)}$ sejam equivalentes àquelas em $PCl_{3(g)}$, o que é razoável, já que seus comprimentos são quase iguais, chega-se a $E(\text{P-Cl})_{ax}$ = 166 kJ mol^{-1}. Assim, a ligação axial, que é mais longa, tem uma entalpia menor, como previsto.

Exercício 1.24

a) Comprove que E(P-Cl) = 322 kJ mol^{-1} em $PCl_{3(g)}$.

b) Calcule a entalpia da reação $PCl_{3(g)} + 2\ Cl_{(g)} = PCl_{5(g)}$. Utilize esse resultado e a suposição mencionada acima para confirmar que $E(\text{P-Cl})_{ax}$ = 166kJ mol^{-1}. Obtenha na Tab. A.1 as entalpias padrão necessárias.

No diborano, a ordem de cada ligação boro-hidrogênio nas pontes é igual a $\frac{1}{2}$ e, nas posições terminais, igual a 1. Os comprimentos de ligação são compatíveis: 133 e 119 pm. A expectativa é, pois, que as entalpias dessas ligações sejam diferentes. Infelizmente, os cálculos para comprovar essa previsão não puderam ainda ser feitos, uma vez que não se dispõe de E(B-H) para a molécula BH_3, que é extremamente instável.

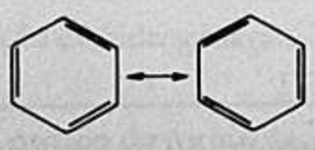
As entalpias de ligação dependem também do número de oxidação das espécies envolvidas. Os dados da Tab. 1.5 ilustram esse ponto.

Tabela 1.5. **Dependência da entalpia média de ligação E(M-Cl) no número de oxidação do metal M.**

molécula	nº ox.	ΔH_f°/(kJ mol^{-1})	E(M-Cl)/(kJ mol^{-1})
$TiCl_{2(g)}$	2	− 303	508
$TiCl_{3(g)}$	3	− 541	459
$TiCl_{4(g)}$	4	− 763	430
$FeCl_{2(g)}$	2	− 141	400
$FeCl_{3(g)}$	3	− 253	345

Uma outra fonte possível para discrepâncias entre valores calculados e dados experimentais é a presença de ressonância.[11] Na verdade, em particular na Química Orgânica, tais discrepâncias têm, muitas vezes, sugerido a existência de elétrons deslocalizados ou, pelo menos, sido um argumento favorável adicional a essa idéia.

Consideremos, por exemplo, a molécula de benzeno. Pode-se calcular o valor da entalpia de atomização para uma molécula contendo três ligações C-C, três C=C e seis C-H. Essa molécula corresponde a uma das estruturas abaixo, tomada isoladamente.



O valor que se obtém para a molécula gasosa, 5355 kJ mol^{-1}, é in-

11. O conceito de ressonância será discutido na Seção 5.10 e o de elétrons deslocalizados, nas Seções 6.9 e seguintes.

O valor que se obtém para a molécula gasosa , 5355 kJ mol^{-1}, é inferior ao experimental, 5525 kJ mol^{-1}. Isso significa que a molécula de benzeno é *mais estável* do que poderia ser previsto através do cálculo feito. A diferença entre os dois valores numéricos, 5355 − 5525 = − 170 kJ mol^{-1}, é a *energia de ressonância* do benzeno. O sinal negativo reflete o fato de a energia de ressonância ser uma energia de estabilização.

O diagrama de entalpia da fig. 1.11 ilustra as atomizações do benzeno e da molécula hipotética "cicloexatrieno". O fato de o benzeno estar *mais abaixo* no diagrama é conseqüência de ele ser *mais estável*.

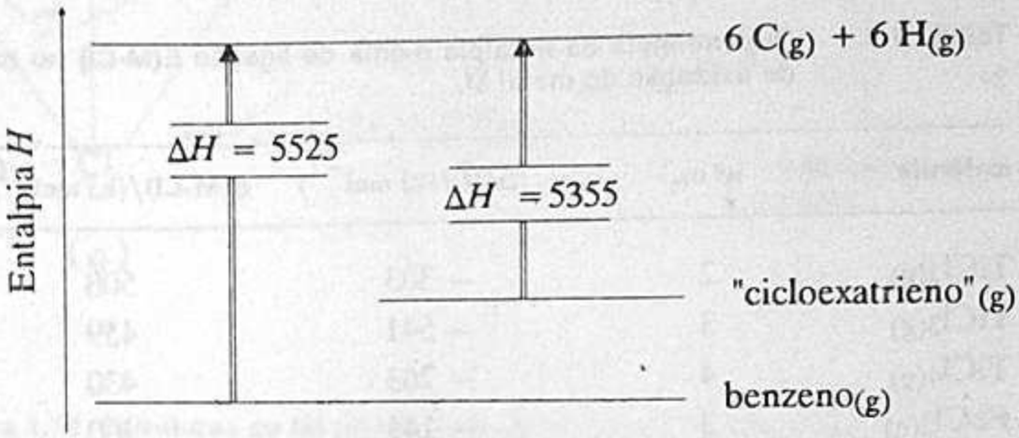


Figura 1.11. Variações de entalpia para as atomizações do benzeno e da molécula hipotética "cicloexatrieno".

Na verdade, como se sabe, a molécula de benzeno não pode ser descrita pelas estruturas I ou II separadamente. Seus elétrons π são *deslocalizados* e a molécula é geralmente representada por ⬡.

Exercício 1.25

Confirme que o valor que se obtém para a entalpia de atomização do benzeno, calculado a partir das entalpias médias de ligação E(C-C), E(C=C) e E(C-H) é, de fato, igual a 5355 kJ mol^{-1}.

Exercício 1.26

Utilizando os valores de E(O=O), E(N≡N), E(N-O), E(N=O) e outros eventualmente necessários, calcule a energia de ressonância da molécula $NO_{2(g)}$.

Além das origens apresentadas para divergências entre valores calculados e dados experimentais, há outras, como o caráter iônico parcial de ligações covalentes heteronucleares. Na verdade, pode haver discrepâncias mesmo quando nenhuma dessas causas está aparente. O fato é que entalpias médias de ligação são valores aproximados, não inteiramente independentes das ligações vizinhas. Devem, portanto, ser usadas com cautela.

Exercício 1.27

Calcule os valores das entalpias de ligação E(C-Cl) nos compostos $CCl_{4(g)}$ e $COCl_{2(g)}$. Os valores obtidos não serão exatamente os mesmos. Discuta esse fato.

1.11 Exercícios suplementares

1.28. Entre as substâncias etanol, glicose, dióxido de carbono, metano e óxido de magnésio, quais poderiam ter suas entalpias de formação determinadas diretamente?

1.29. Peróxido de hidrogênio é uma substância relativamente instável. Calcule a variação de entalpia associada à decomposição de 1 mol de $H_2O_{2(l)}$ em água líquida e oxigênio gasoso.

1.30. Reações de hidrogenação catalítica são de enorme importância industrial. Por exemplo, cicloexano, matéria-prima para a produção do náilon, é obtido a partir do benzeno:

$$C_6H_{6(l)} + 3\,H_{2(g)} = C_6H_{12(l)}.$$

Calcule a entalpia dessa reação de hidrogenação.

1.31. A partir das entalpias padrão de formação de água líquida e metano gasoso e da entalpia padrão de combustão do metano, calcule a entalpia da reação

$$C_{(graf)} + 2\,H_2O_{(l)} = CO_{2(g)} + 2\,H_{2(g)}.$$

1.32. Compare a resposta do exercício anterior com o valor que pode ser obtido a partir dos seguintes dados:

(I) entalpia da reação de obtenção de 30 g de "gás d'água";

(II) entalpia padrão de combustão de $CO_{(g)}$;

(III) entalpia padrão de formação de água líquida;

(IV) entalpia padrão de vaporização de água líquida.

1.33. A segunda energia de ionização de um elemento qualquer é maior ou menor do que a primeira? Explique.

1.34. Um dos compostos que apresenta grande interesse como combustível para foguetes é a hidrazina, H_2N-NH_2.

a) A partir de sua entalpia de atomização no estado gasoso e das entalpias de ligação que forem necessárias, calcule o calor liberado pela combustão de 1 mol de hidrazina gasosa. Suponha a formação de água e nitrogênio também gasosos.

b) Considere as ligações nitrogênio-nitrogênio formadas e rompidas. Explique por que a reação de combustão é bastante exotérmica.

1.35. A oxidação de hidrazina por flúor libera mais energia do que por oxigênio. Daí, uma sugestão feita no sentido de se usar nos foguetes flúor em vez de oxigênio.

a) Utilizando valores de entalpias de ligação, calcule a entalpia da reação

$$N_2H_{4(g)} + 2\,F_{2(g)} = N_{2(g)} + 4\,HF_{(g)}.$$

b) A reação com $F_{2(g)}$ libera, de fato, mais energia do que com oxigênio?

c) Para decidir o que usar, oxigênio ou flúor, que outros fatores, além da entalpia da reação de oxidação, deveriam ser levados em conta?

1.36. a) Calcule o calor da reação de combustão do metanol, em que reagentes e produtos estão no estado gasoso.

b) Sob o ponto de vista do calor liberado por grama, qual combustível é mais eficiente, metanol ou hidrogênio gasosos?

1.37. Considere que, no composto hipotético N_6F_6, os átomos de nitrogênio formem um anel semelhante àquele do cicloexano.

a) Calcule $\Delta H_f^\circ(N_6F_6,g)$.

b) Calcule a entalpia da reação de decomposição dessa substância em $NF_{3(g)}$ e $N_{2(g)}$.

Comente ambos os resultados obtidos.

1.38. A fermentação de carboidratos, em condições controladas, ocorre na fabricação da cerveja, do vinho e de outras bebidas que contêm o etanol. Utilizando entalpias de combustão, calcule a entalpia da reação de fermentação da glicose:

$$C_6H_{12}O_{6(s)} = 2\,C_2H_5OH_{(l)} + 2\,CO_{2(g)}.$$

1.39. Calcule a entalpia da reação de hidrogenação do "cicloexatrieno", formando cicloexano. Compare o valor obtido com aquele calculado para o benzeno, através da eq. (1.16). Como pode ser explicada a discrepância?

1.40. Já que $C_{(graf)}$ e $H_{2(g)}$ não reagem diretamente para formar butano, a entalpia de formação desse gás deve ser obtida indiretamente. Utilize $\Delta H_c^\ominus$ (C,graf), $\Delta H_c^\ominus$ (H_2,g) e $\Delta H_c^\ominus$ (C_4H_{10},g) para calcular $\Delta H_f^\ominus$ (C_4H_{10},g).

1.41. O módulo lunar da Apollo 11 usou, como combustível, uma mistura de metilidrazina (CH_3-NH-NH_2) e tetróxido de nitrogênio (N_2O_4) líquidos. Essas substâncias, na proporção de 4:5 moles, respectivamente, postas em contato, reagem formando $CO_{2(g)}$, $H_2O_{(l)}$ e $N_{2(g)}$. Calcule o calor liberado pela reação de uma tonelada dessa mistura.

1.42. A entalpia padrão de formação de $XeF_{6(s)}$ é $-380{,}7$ kJ mol^{-1} e $\Delta H^\ominus_{sub}$ (XeF_6,s) = 101,7 kJ mol^{-1}.

a) Calcule E(Xe-F).

b) Compare o valor obtido com os de outras ligações simples tabeladas. Seria essa uma ligação muito fraca ou, talvez, uma ligação aparentemente "normal"?

1.43. Foram discutidas, na Seção 1.9, as estabilidades relativas de $CaF_{(s)}$ e $CaF_{2(s)}$ e a razão de o primeiro não existir. Confira os valores de $\Delta H_f^\ominus$ (CaF,s), $\Delta H_f^\ominus$ (CaF_2,s) e de $\Delta H^\ominus$ para a reação de decomposição de $CaF_{(s)}$, utilizados na discussão.

1.44. A maior parte da energia de que nosso corpo necessita vem de carboidratos e de gorduras. A energia proveniente dos alimentos, e não imediatamente utilizada, é estocada principalmente na forma de gorduras. Uma das razões para isso é que a combustão de 1,00 g de gordura libera mais do que o dobro de energia do que a combustão de 1,00 g de carboidrato ou de proteína. Portanto, as gorduras armazenam energia com mais eficiência.

Demonstre isso calculando a energia liberada pela combustão de 1,00 g de estearina ($C_{57}H_{110}O_6$,s; $\Delta H_f^\ominus = -394$ kJ mol^{-1}) e comparando-o com o valor correspondente da glicose.

1.45. O estado padrão do enxofre é $S_{8(s)}$, em que os 8 átomos constituem um anel fechado, em forma de coroa, com ligações simples entre eles. Utilize os dados necessários, relativos a essa espécie, para calcular E(S-S).

1.46. Faça uma estimativa de E(S-S) utilizando exclusivamente os dados a seguir:

$$\Delta H_f^\circ(C_2H_5\text{-}S\text{-}S\text{-}C_2H_5,g) = -201{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ(C_2H_5\text{-}S\text{-}C_2H_5,g) = -147{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ(S,g) = 278{,}8\ \text{kJ mol}^{-1}$$

1.47. Calcule as entalpias de ligação enxofre-oxigênio em $SO_{2(g)}$ e em $SO_{3(g)}$. Explique por que os valores são diferentes.

1.48. a) Utilizando necessariamente E(C–C), E(C–H) e E(C=C) e, ainda, outros dados que se fizerem necessários, calcule a entalpia padrão de combustão de 1,3-butadieno ($CH_2=CH\text{–}CH=CH_2$,g). Suponha a formação de água gasosa.

b) A Tab. 1.1 lista a entalpia de combustão desse composto, para a formação de água líquida. Obtenha o valor correspondente para água gasosa.

c) Faça um diagrama de entalpia utilizando os valores obtidos em **a** e **b**. Interprete o diagrama.

1.49. a) Faça um gráfico de ΔH_c° de metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol e 1-hexanol *versus* o número de átomos de carbono de cada álcool. A linha reta que é obtida é um argumento favorável ao conceito de entalpia média de ligação. Por quê?

b) A diferença entre ΔH_c° para álcoois sucessivos é aproximadamente constante. Qual é esse valor? Em termos de ligações formadas e rompidas, o que ele representa?

c) A Tab. 1.1 dá ΔH_c° para combustões em que a água formada está no estado *líquido*. Calcule de novo a diferença de ΔH_c° para álcoois sucessivos, supondo a formação de água *gasosa*.

d) Calcule essa mesma diferença em termos de ligações formadas e rompidas. Compare os dois resultados.

e) Por que, para os cálculos do item **d**, foram necessários aqueles do item **c**?

f) Coloque no gráfico o ponto correspondente a 2-propanol. Discuta o resultado obtido.

1.50. Nas modernas usinas térmicas para geração de eletricidade, a água produzida na queima de combustíveis fósseis é eliminada no estado *líquido*. Por que não, no estado gasoso?

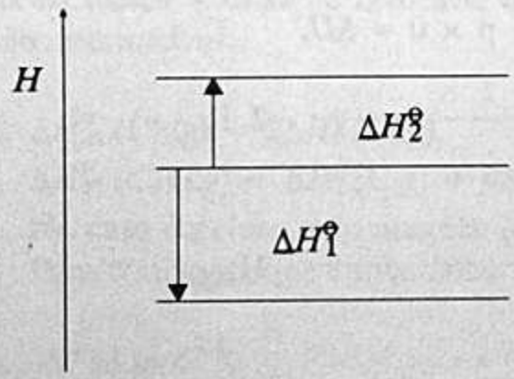
1.51. Na reação de fotossíntese, as plantas clorofiladas utilizam energia radiante para, a partir de gás carbônico e água líquida, sintetizar a glicose. Calcule a energia absorvida mínima necessária para a síntese de 1 kg de glicose.

1.52. Considere os hidrocarbonetos etano, eteno (nome comum: etileno) e etino (nome comum: acetileno). Um deles é muito usado em maçaricos para solda. Qual deles? Consulte a tabela de entalpias de *formação*. A partir dos valores tabelados, seria possível chegar à resposta correta? Explique.

1.53. Considere o diagrama de entalpia abaixo. As 3 linhas horizontais correspondem, não necessariamente nesta ordem, ao etanol líquido, ao etanol gasoso e aos produtos de combustão desse álcool, $2\ CO_{2(g)} + 3H_2O_{(g)}$.

a) Correlacione, no diagrama, as linhas horizontais com as substâncias respectivas.

b) Que nomes recebem as variações de entalpia indicadas como ΔH_1° e ΔH_2° ?



1.54. Calcule ΔH_f° (KCl,s) e ΔH_{ae}° (Cl,g) a partir dos seguintes dados, em kJ mol^{-1}:

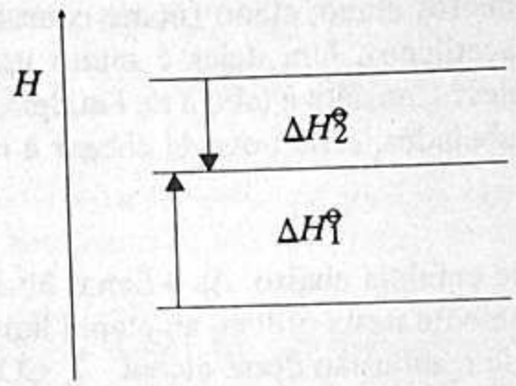
ΔH_f° (KCl,s) $= -436{,}7$; ΔH_i° (K,g) $= 425{,}1$
ΔH_f° (Cl^-,g) $= -246{,}0$; ΔH_f° (Cl,g) $= 121{,}7$
ΔH_{at}° (K,s) $= 89{,}2$

1.55. Sabendo-se que ΔH_f° (O,g) = 249 kJ mol^{-1}, E(Xe-O) = 84 kJ mol^{-1} e que ΔH_{subl}° (XeO_3,s) = 93 kJ mol^{-1}, calcule ΔH_f° (XeO_3,s). Poder-se-ia dizer que XeO_3(s) é um composto "bastante estável"?

1.56. Considere o diagrama de entalpia abaixo. As 3 linhas horizontais correspondem, não necessariamente nesta ordem, ao benzeno, ao composto hipotético "cicloexatrieno" e às substâncias elementares 6 $C_{(graf)}$ + 3 $H_{2(g)}$.

a) Correlacione corretamente, no diagrama, as linhas horizontais com as substâncias respectivas. O benzeno possui $\Delta H_f^\ominus > 0$.

b) Que nomes recebem as variações de entalpia indicadas como $\Delta H_1^\ominus$ e $\Delta H_2^\ominus$?

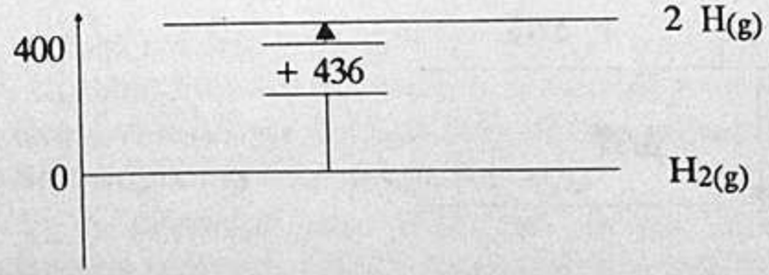


1.12 Respostas aos exercícios

1.1. e, e, i, i, i, i, i, i, respectivamente.

1.2. $Q_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + p \times 0 = \Delta U$.

1.3



1.4. <, >, >, <, <, >, respectivamente.

1.5. $2 \times (-136{,}31) + 483{,}64 = 211{,}02\ kJ\ mol^{-1}$.

1.6. $\Delta H_{vap}^\ominus (H_2O, l)$.

1.7. a) $\Delta H_c^\ominus = \Delta H_f^\ominus (H_2O, l) = -285{,}83\ kJ\ mol^{-1}$.

b) Menos eficiente, pois $H_2O_{(g)}$ tem maior conteúdo de energia: $\Delta H_c^\ominus = \Delta H_f^\ominus (H_2O, g) = -241{,}82\ kJ\ mol^{-1}$ e a diferença é de $|44{,}01|\ kJ\ mol^{-1}$.

1.8. a) $22{,}4 \times 10^3\ dm^3$.

b) $-2{,}86 \times 10^5\ kJ$.

c) 5,96 kg: apenas uma fração da massa do hidreto. É necessária uma massa muito grande de liga metálica para estocar uma quantidade relativamente pequena de hidrogênio.

1.9. – 568,8 kJ. Sim, uma vez que o calor liberado (|568,8 kJ|) é maior do que o consumido (|131,3 kJ|).

1.10. $-1411\ kJ\ mol^{-1}$.

1.11. a) $1{,}429 \times 10^5\ kJ\ kg^{-1}$; $2{,}972 \times 10^4\ kJ\ kg^{-1}$; $4{,}798 \times 10^4\ kJ\ kg^{-1}$. Portanto, o hidrogênio é o mais eficiente. No Exercício 1.8, a dificuldade estava com a *massa da liga metálica*.

b) $2{,}348 \times 10^4\ kJ\ dm^{-3}$.

c) A 65% do preço da gasolina, o álcool era ligeiramente mais econômico, uma vez que $0{,}65 \times 3{,}373 \times 10^4\ kJ\ dm^{-3} = 2{,}192 \times 10^4\ kJ\ dm^{-3} < 2{,}348 \times 10^4\ kJ\ dm^{-3}$; a 75%, deixa de sê-lo: $2{,}530 \times 10^4\ kJ\ dm^{-3}$.

1.12. $1318{,}23\ kJ\ mol^{-1}$.

1.13. Na atomização estão sendo rompidas ligações químicas, ou seja, deixa de existir a situação favorável de maior densidade eletrônica na região internuclear.

1.14. $\Delta H^\circ_{at}(Cl_2,g) = 2\Delta H^\circ_f(Cl,g)$.

$\Delta H^\circ_{at}(CH_4,g) = \Delta H^\circ_f(C,g) + 4\Delta H^\circ_f(H,g) - \Delta H^\circ_f(CH_4,g)$.

No caso do cloro, não aparece $\Delta H^\circ_f(Cl_2,g)$, pois seu valor é nulo. Para o metano, que é substância composta, isso não ocorre.

1.16. $657\ kJ\ mol^{-1}$.

1.17. a) $2511\ kJ\ mol^{-1}$.

b) A segunda energia de ionização do sódio.

1.19. $-124{,}2\ kJ\ mol^{-1}$ (calculado); $-134{,}5\ kJ\ mol^{-1}$ (experimental).

1.20. $142\ kJ\ mol^{-1}$, muito menor do que $498\ kJ\ mol^{-1}$. Logo, não se trata de uma ligação dupla. Como se sabe, OL(O-O) = 1 nessa molécula.

283

1.21. 195 kJ mol^{-1} e − 41 kJ mol^{-1}, respectivamente.

1.22. a) $-\Delta H^{\circ}_{at}(CH_4,g) = -4E(C\text{-}H) =$
$= \Delta H^{\circ}_{f}(CH_4,g) - \Delta H^{\circ}_{f}(C,g) - 4\Delta H^{\circ}_{f}(H,g).$

b) $2\Delta H^{\circ}_{f}(H^+,g) = \Delta H^{\circ}_{at}(H_2,g) + 2\Delta H^{\circ}_{f}(H,g).$
Por sua vez,
$\Delta H^{\circ}_{at}(H_2,g) = 2\Delta H^{\circ}_{f}(H,g) = E(H\text{-}H).$

c) $\Delta H^{\circ}_{at}(S_8,s) = 8\Delta H^{\circ}_{f}(S,g) = \Delta H^{\circ}_{f}(S_8,g) + 8E(S\text{-}S) =$
$\Delta H^{\circ}_{sub}(S_8,s) + 8E(S\text{-}S).$

1.23. 354 kJ mol^{-1}.

1.26. $\Delta H^{\circ}_{res} = 33{,}2 - (971 - 801) = -137$ kJ mol^{-1}.

1.27. 327 kJ mol^{-1} e 312 kJ mol^{-1}. A hibridação do átomo de carbono não é a mesma nos dois compostos, como também são diferentes as eletronegatividades de cloro e oxigênio.

1.28. Apenas $CO_{2(g)}$ e $MgO_{(s)}$. As demais não podem ser obtidas diretamente das respectivas substâncias elementares, nem nelas ser decompostas.

1.29. − 98,0 kJ mol^{-1}.

1.30. − 205,3 kJ mol^{-1}.

1.31. 178,1 kJ mol^{-1}.

1.32. 178,1 kJ mol^{-1}. Os resultados são idênticos.

1.33. Maior, uma vez que é necessária maior quantidade de energia para remover um elétron de espécies que já têm uma carga positiva.

1.34. a) − 579 kJ mol^{-1}.

b) Rompe-se uma ligação simples N–N (fraca) e forma-se uma ligação tríplice N ≡ N (muito forte).

1.35. a) − 1179 kJ mol^{-1}.

b) Sim, pois $-1179 << -579$.

c) Sem mencionar aspectos tecnológicos mais complexos, certamente as características dos produtos da reação deveriam ser analisa-

das. A liberação de toneladas de HF no local de lançamento poderia ser algo muito sério.

1.36. a) $-682\ \text{kJ mol}^{-1}$.

b) Hidrogênio, pois $-120{,}9\ \text{kJ g}^{-1} \ll -21{,}3\ \text{kJ g}^{-1}$.

1.37. a) $694\ \text{kJ mol}^{-1}$. Logo, o composto é improvável, pois sua formação é muito endotérmica (a variação de entropia é também desfavorável – a função entropia é discutida na Seção 2.6).

b) $-943{,}4\ \text{kJ mol}^{-1}$. Esse valor tão baixo favorece muito a reação de decomposição (a qual é também favorecida pelo aumento de entropia).

1.38. $-67{,}90\ \text{kJ mol}^{-1}$.

1.39. $-375{,}3$ e $-205{,}3\ \text{kJ mol}^{-1}$. A diferença, $-170{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}$, é a energia de ressonância do benzeno.

1.40. $-126{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}$.

1.41. $-7{,}95 \times 10^{6}\ \text{kJ ton}^{-1}$.

1.42. $125{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}$. É da mesma ordem de grandeza que E(N-N), E(O–O), E(X–X) (X = halogênio) e várias outras.

1.44. 42,4 e $15{,}6\ \text{kJ mol}^{-1}$, respectivamente.

1.45. $266\ \text{kJ mol}^{-1}$.

1.46. $335\ \text{kJ mol}^{-1}$. Esse valor é bem maior do que o da Tab. 1.4 (veja também o Exercício 1.45). Isso possivelmente se deve a erro nos valores publicados de ΔH_f° dos derivados de enxofre.

1.47. 537 e $474\ \text{kJ mol}^{-1}$, respectivamente. Os comprimentos de ligação nessas moléculas são praticamente os mesmos. Entretanto, as ordens de ligação, se calculadas mantendo-se o octeto no enxofre, são 1,50 e 1,33, compatíveis, portanto, com os valores das entalpias de ligação.

1.48. a) $-2434{,}4\ \text{kJ mol}^{-1}$.

b) $-2409{,}3\ kJ\ mol^{-1}$.

c) A diferença entre os dois valores se deve à deslocalização dos elétrons π nessa molécula (ressonância).

1.49. a) Reflete a proporcionalidade entre ΔH_c° e a soma algébrica das energias das ligações formadas e rompidas na combustão (a qual é função do número de átomos de carbono).

b) $\approx 654\ kJ\ mol^{-1}$.
$[E(C\text{–}C) + 2E(C\text{–}H) + 1{,}5E(O=O)] - [2E(C=O) + 2E(O\text{–}H)]$.

c) $654 - 44 = 610\ kJ\ mol^{-1}$.

d) $618\ kJ\ mol^{-1}$. São aproximadamente iguais.

e) Cálculos utilizando entalpias de ligação supõem espécies *gasosas*.

f) Fica fora da linha reta. Efeito eletrônico diferente, devido à mudança na posição do grupo OH.

1.50. ΔH° para a formação de água líquida é $44{,}0\ kJ\ mol^{-1}$ menor.

1.51. $7{,}07 \times 10^3\ kJ\ kg^{-1}$.

1.52. Acetileno, que possui o maior ΔH_f° e, portanto, quando oxidado, libera a maior quantidade de energia.

1.53. Segundo as energias *crescentes*: $2\ CO_{2(g)} + 3\ H_2O_{(g)}$, etanol líquido e etanol gasoso. ΔH_1° é a entalpia padrão de combustão do etanol líquido; ΔH_2° é a entalpia padrão de vaporização do etanol líquido.

1.54. $\Delta H_f^\circ(KCl,s) = -705{,}0\ kJ\ mol^{-1}$;
$\Delta H_{ae}^\circ(Cl,g) = -367{,}7\ kJ\ mol^{-1}$.

1.55. $\Delta H_f^\circ = 402\ kJ\ mol^{-1}$. O composto deve ser muito *instável*, pois $\Delta H_f^\circ >> 0$.

1.56. Segundo as energias *crescentes*: $6\ C_{(graf)} + 3\ H_{2(g)}$, benzeno e "cicloexatrieno". ΔH_1° é a entalpia padrão de formação do benzeno e ΔH_2° é a sua entalpia de ressonância.

2

ELETROQUÍMICA I: INTRODUÇÃO

A Eletroquímica tem por objetivo o estudo das relações que existem entre a eletricidade e as reações químicas de oxidação e redução, comumente conhecidas por reações de *redox*. Essas são extremamente comuns, incluindo-se entre elas as reações de combustão, de corrosão dos metais, de obtenção desses a partir de seus minérios, bem como as reações envolvidas na fotossíntese e na respiração.

Muitos processos *utilizam a eletricidade* para efetuar reações de redox. Isso ocorre, por exemplo, na *eletrólise*, através da qual são obtidos produtos industriais de grande importância, como o alumínio e o hidróxido de sódio. Outros processos fazem uso de reações de redox para *gerar eletricidade*, como acontece nas *células galvânicas*, que constituem os diversos tipos de pilhas.

Neste Capítulo, trataremos de reações de redox em geral. Veremos que, através de medidas elétricas, pode-se decidir sobre a *espontaneidade* dessas reações, o que é fundamental para a compreensão de boa parte da química descritiva dos elementos. Assim, da mesma forma que os princípios de Termoquímica, vistos no Cap. 1, também as noções gerais de Eletroquímica serão bastante utilizadas mais adiante em nosso curso.

Iniciaremos revendo o conceito e o significado dos *números de oxidação*, bem como o procedimento para obtê-los. Em seguida, definiremos os processos de *oxidação e redução*, examinaremos alguns exemplos de *células eletroquímicas* e chegaremos aos conceitos fundamentais de

força eletromotriz e de *potencial de eletrodo*.

Mostraremos, em seguida, como as forças eletromotrizes podem ser obtidas e como se correlacionam à *espontaneidade* das reações. Concluiremos com o estudo das influências da temperatura e da concentração nas reações de redox e com o cálculo de *constantes de equilíbrio* a partir das forças eletromotrizes.

2.1 Oxidação e redução

Em muitas reações de redox, ocorre uma transferência completa de elétrons de uma espécie para outra. A espécie que perde um ou mais elétrons está sofrendo uma *oxidação*. Aquela que ganha elétrons, uma *redução*. Assim, na reação

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)},$$

$Zn_{(s)}$ perde 2 elétrons, transformando-se em $Zn^{2+}_{(aq)}$. Os elétrons são transferidos para o íon $Cu^{2+}_{(aq)}$, neutralizando-o e originando cobre elementar.

Contrastando com as reações em que há *transferência total* de elétrons, geralmente envolvendo *íons* como reagentes e/ou produtos, há outras em que a transferência é apenas *parcial*, como nos exemplos seguintes:

$$2\,H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2\,H_2O_{(l)} \qquad (2.2)$$

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}. \qquad (2.3)$$

Os produtos, água e dióxido de carbono, são substâncias covalentes, em que os elétrons das ligações são *compartilhados* entre os átomos que se ligam em cada molécula. Não obstante, essas reações são também consideradas de redox, uma vez que houve alteração nos *números de oxidação* dos elementos envolvidos.

O *número de oxidação* de um átomo é um número que descreve seu *estado relativo* de oxidação ou redução. Não indica, portanto, uma carga iônica real. Assim, apesar de os números de oxidação não terem um significado físico preciso, eles são muito úteis, não só para reconhecer as reações de redox, como para balanceá-las e, muito importante, para a sistematização do estudo das propriedades das substâncias.

As regras seguintes sumarizam o procedimento para a atribuição de números de oxidação:

a) As substâncias elementares têm número de oxidação igual a 0.

b) Em qualquer substância, o átomo mais eletronegativo[1] tem um número de oxidação negativo; o menos eletronegativo tem um número de oxidação positivo.

c) Em qualquer molécula ou íon, a soma dos números de oxidação de todos os elementos presentes é igual à carga total da espécie.

d) Os metais alcalinos têm sempre o número de oxidação igual a 1+; os alcalinos-terrosos, igual a 2+.

e) O número de oxidação do hidrogênio é igual a 1+ (exceto nos hidretos metálicos, como NaH, em que é 1−).

f) O número de oxidação do oxigênio é 2− (exceções: peróxidos, como H_2O_2, em que é 1−; superóxidos, como KO_2, em que é $\frac{1}{2}-$; compostos com o flúor, pois F é sempre 1−).

Os exemplos abaixo ilustram a aplicação dessas regras. Os números de oxidação dos elementos sublinhados estão entre parênteses.

a) $\underline{H}_2$ (0); $\underline{O}_2$ (0); $\underline{C}$ (0); $\underline{Na}$ (0).

b) $\underline{C}Cl_4$ (4+); $C\underline{Cl}_4$ (1−).

c) $\underline{N}H_4^+$ (3−); $N\underline{H}_4^+$ (1+).

d) $\underline{K}Cl$ (1+); CaF_2 (2+).

e) $\underline{H}_2O$ (1+); $K\underline{H}$ (1−); $\underline{C}O_2$ (4+); $\underline{H}_2SO_4$ (1+); $NaH\underline{S}O_4$ (6+).

f) $H_2S\underline{O}_4$ (2−); $H_2\underline{S}O_4$ (6+); $H\underline{C}O_3^-$ (4+); $\underline{O}F_2$ (2+).

Exercício 2.1

Indique os números de oxidação dos elementos sublinhados nas seguintes espécies:

$K\underline{Mn}O_4$, $Na_2\underline{Cr}O_4$, $H\underline{Cl}O_4$, $Na_2\underline{O}_2$, $\underline{H}_2\underline{S}O_3$, $Ba\underline{O}_2$, $\underline{Al}(OH)_4^-$, $Ca\underline{H}_2$, $\underline{C}O_2$, $\underline{C}O$, $\underline{C}H_4$, $\underline{N}_2O$, $\underline{Xe}F_6$, $\underline{Ni}(CO)_4$, $Na_2\underline{S}_2O_3$, $\underline{U}O_2^{2+}$, $\underline{Fe}(CN)_6^{4-}$, $\underline{N}H_3$, $Na_2\underline{S}_4O_6$ e $H_2\underline{S}_2O_4$.

1. O leitor que não estiver familiarizado com o conceito de eletronegatividade poderá recorrer à Seção 5.12.

Há, portanto, duas definições correlacionadas para reações de redox: uma em termos de transferência total de elétrons e outra se referindo a variações nos números de oxidação.

Sob essa segunda perspectiva, um elemento sofre *oxidação* quando seu *número de oxidação aumenta*. Uma *redução* é caracterizada por uma *diminuição no número de oxidação*. Nas eqs. (2.2) e (2.3), os elementos oxidados são, respectivamente, H (de 0 para 1+) e C (de 0 para 4+). O elemento reduzido, em ambos os casos, é o oxigênio (de 0 para 2−).

Exercício 2.2

Entre as equações abaixo, indique quais correspondem a reações de redox:

a) $2\,Al_{(s)} + 3\,Cl_{2(g)} \rightarrow 2\,AlCl_{3(s)}$;

b) $NH_{3(g)} + H^{+}_{(aq)} \rightarrow NH_4^{+}{}_{(aq)}$;

c) $CH_{4(g)} + 2\,O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)}$;

d) $Ba^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow BaSO_{4(s)}$;

e) $CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$.

Consideremos de novo a eq. (2.1) em que, como vimos, $Zn_{(s)}$ sofreu oxidação e $Cu^{2+}_{(aq)}$ sofreu redução. Desde que, na presença de $Zn_{(s)}$, $Cu^{2+}_{(aq)}$ foi reduzido, diz-se que $Zn_{(s)}$ funcionou como um *redutor*. Reciprocamente, $Cu^{2+}_{(aq)}$ funcionou como um *oxidante*, já que $Zn_{(s)}$ foi oxidado por $Cu^{2+}_{(aq)}$.

Exercício 2.3

Nas reações representadas abaixo, indique qual é o agente redutor e qual é o agente oxidante:

a) $Zn_{(s)} + 2\,H^{+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$;

b) $H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2\,HCl_{(g)}$;

c) $2\,Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,H_2O_{(l)} \rightarrow 2\,Cu_{(s)} + O_{2(g)} + 4\,H^{+}_{(aq)}$;

d) $Cl_{2(g)} + 2\,Br^{-}_{(aq)} \rightarrow 2\,Cl^{-}_{(aq)} + Br_{2(l)}$;

e) $Mn^{2+}_{(aq)} + MnO_{2(s)} + 4\,H^{+}_{(aq)} \rightarrow 2\,Mn^{3+}_{(aq)} + 2\,H_2O_{(l)}$;

f) $2\,Mn(OH)_{2(s)} \rightarrow Mn_{(s)} + MnO_{2(s)} + 2\,H_2O_{(l)}$.

Quando uma reação de redox é vista sob a perspectiva de uma transferência de elétrons, mesmo que seja parcial, é fácil perceber porque redução e oxidação ocorrem juntas. Não é possível que uma espécie ganhe elétrons e se reduza sem que, simultaneamente, outra perca elétrons e se oxide.

Exercício 2.4

Mostre que, considerando os coeficientes estequiométricos da reação de oxidação da glicose,

$$C_6H_{12}O_{6(s)} + 6\,O_{2(g)} \rightarrow 6\,CO_{2(g)} + 6\,H_2O_{(l)},$$

a soma das *variações* dos números de oxidação é igual a zero. Explique por que esse resultado *não* é casual.

Já sabendo em que consistem as reações de redox e sendo capazes de identificá-las, veremos agora como algumas dessas reações podem ser utilizadas para gerar eletricidade e, inversamente, como outras podem ser forçadas a ocorrer através do fornecimento de energia elétrica.

2.2 Células eletroquímicas

Uma lâmina de zinco mergulhada numa solução aquosa de sulfato de cobre fica rapidamente recoberta por uma camada avermelhada de cobre elementar. Trata-se de uma reação familiar a todos nós, em que o íon $Cu^{2+}_{(aq)}$ é reduzido por $Zn_{(s)}$:

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}. \qquad (2.4)$$

Esse é um processo espontâneo, ou seja, ocorre por conta própria, indicando que os produtos são termodinamicamente mais estáveis do que os reagentes.[2]

Sem precauções especiais, a energia liberada numa reação espontânea de redox é dissipada na forma de calor.[3] Entretanto, é possível conduzir o processo de modo a extrair-lhe trabalho útil. O dispositivo que permite isso denomina-se *célula galvânica ou voltaica*. Por exemplo, em 1836, J. F. Daniell construiu uma célula formada por dois compartimentos, representada na fig. 2.1.

No compartimento da esquerda, zinco metálico está mergulhado

2. Os conceitos termodinâmicos de espontaneidade e de estabilidade serão vistos nas Seções 2.6, 2.7 e 2.11.

3. Pode também ser dissipada na forma de um aumento de entropia, como ficará claro mais adiante.

numa solução de sulfato de zinco. Ocorre nesse compartimento a seguinte oxidação:

$$Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- . \qquad (2.5)$$

No recipiente da direita, cobre metálico está imerso numa solução de sulfato de cobre (II), dando-se aí a seguinte redução:

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow Cu_{(s)} . \qquad (2.6)$$

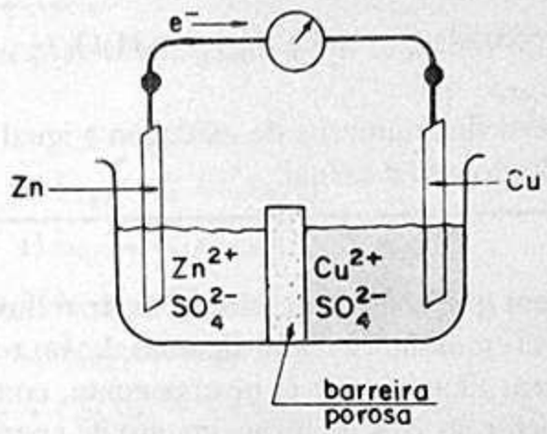


Figura 2.1. Célula de Daniell.

Se compararmos as eqs. (2.4), (2.5) e (2.6), poderemos verificar que a eq. (2.4) é igual à soma de (2.5) e (2.6). Na verdade, essa possibilidade de desdobramento de *equações de redox* numa soma de *semi-equações* não se restringe a esse exemplo. É geral, de modo que qualquer equação de redox pode ser considerada como constituída por duas *semi-equações*, uma de *oxidação* e uma de *redução*.

Exercício 2.5

Utilizando as semi-equações da Tab. A.3, no Apêndice, desdobre as equações do Exercício 2.3 em semi-equações de redução e de oxidação.

As reações eletroquímicas ocorrem nos *eletrodos* que, na célula de Daniell, são constituídos pelos dois bastões metálicos. O eletrodo em que ocorre a *oxidação* é denominado *anodo*; no *catodo* ocorre a *redução*.

Ainda com relação à fig. 2.1, verificamos que os eletrodos são ligados externamente por um fio condutor, através do qual podem fluir os elétrons. Veremos em breve que *o potencial entre os eletrodos é uma medida da força diretora da reação*.

Para completar o circuito, há necessidade de uma outra conexão entre as soluções, sem a qual haveria acúmulo de carga negativa no recipiente da direita e um acúmulo correspondente de carga positiva no da esquerda. Na célula da fig. 2.1, essa outra conexão se faz pela barreira intermediária de porcelana porosa. Quando o circuito está ligado, os íons $SO_4^{2-}{}_{(aq)}$ migram para a esquerda através dessa barreira porosa e ambos os compartimentos permanecem eletricamente neutros.

Contrastando com as células galvânicas, nas *células eletrolíticas*, energia elétrica é usada para promover reações químicas. O processo é denominado *eletrólise*.

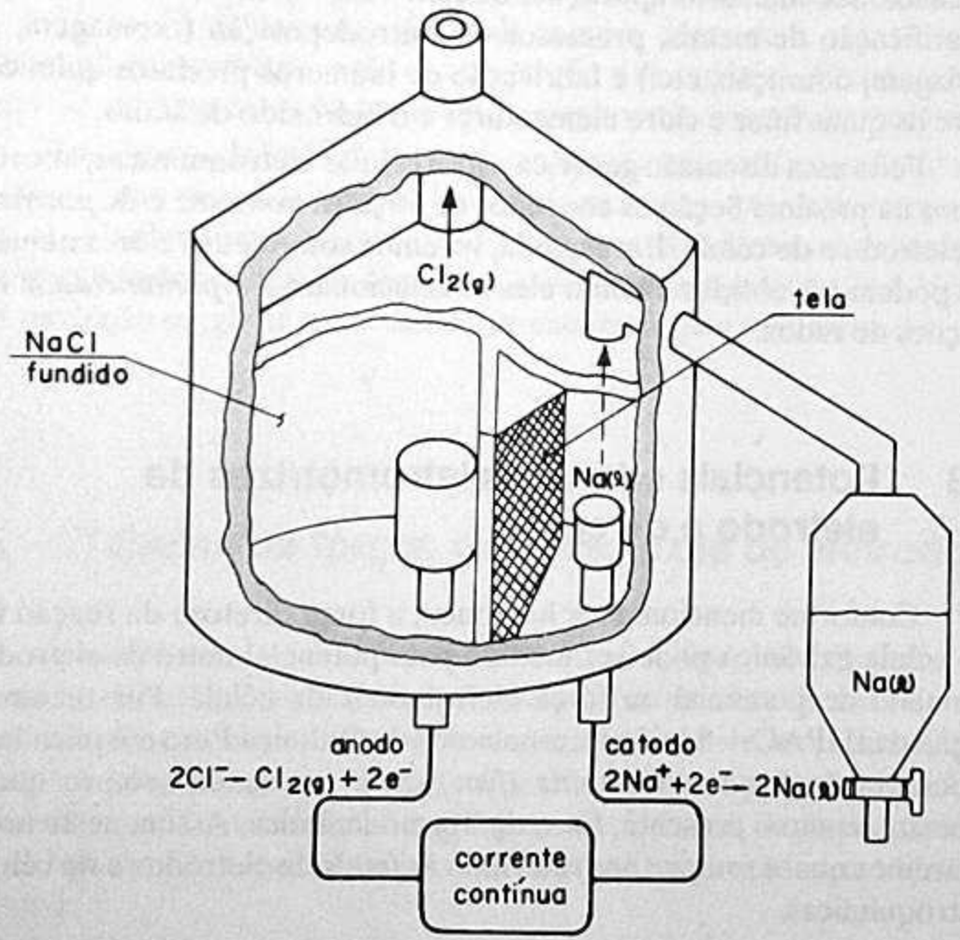


Figura 2.2. Célula de Downs para a produção industrial de sódio.

A fig. 2.2 ilustra uma célula eletrolítica usada para a produção industrial de sódio metálico. Esse metal e, como subproduto, cloro elementar, são obtidos pela eletrólise de cloreto de sódio fundido. As semi-reações de eletrodo e a reação total são as seguintes:

$$2\,Na^+ + 2\,e^- \rightarrow 2\,Na_{(l)}$$
$$2\,Cl^- \rightarrow Cl_{2(g)} + 2\,e^-$$

$$2\,Na^+ + 2\,Cl^- \rightarrow 2\,Na_{(l)} + Cl_{2(g)}$$

Portanto, uma célula galvânica converte espontaneamente energia química em energia elétrica. Exemplos de células galvânicas são as baterias de automóveis e as pilhas de lanternas e de calculadoras. Nas células eletrolíticas, energia elétrica é usada para efetuar trabalho em sistemas químicos. São muitas as aplicações de eletrólise na indústria – obtenção e purificação de metais, processos de eletrodeposição (cromagem, niquelagem, douração, etc.) e fabricação de inúmeros produtos químicos, entre os quais flúor e cloro elementares e o hidróxido de sódio.

Feita essa discussão genérica sobre células eletroquímicas, abordaremos na próxima Seção os conceitos de *força eletromotriz* e de *potencial* de eletrodo e de célula. Em seguida, veremos como seus valores numéricos podem ser obtidos e como eles se relacionam à *espontaneidade* das reações de redox.

2.3 Potenciais e forças eletromotrizes de eletrodo e de célula

Conforme mencionamos há pouco, a força diretora da reação numa célula galvânica pode ser medida pelo potencial entre os eletrodos, chamado de potencial ou força eletromotriz da célula. Por recomendação da IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada – a designação *força eletromotriz* (*fem*) deve ser usada sempre que o contexto, como o presente, for o de Termodinâmica. Assim, neste texto, estaremos quase sempre nos referindo às *fem*'s de eletrodos e de células eletroquímicas.

Da mesma forma que uma equação de redox pode ser desdobrada em duas semi-equações, a *fem* de uma célula pode ser considerada como resultante da soma de duas *fem*'s individuais. Essas forças eletromotrizes são chamadas de *fem's de eletrodo* ou *fem's de semi-reação* e são simbolizadas por *E*.

Entretanto, é impossível medir-se diretamente a *fem* de *um* eletrodo. O que se pode medir experimentalmente é a *diferença de potencial entre dois eletrodos*, ou seja, a *fem de uma célula*. Como, então, chegar ao valor da *fem* de *um* eletrodo?

Toma-se um determinado eletrodo como referência. Por comparação, podem-se obter as *fem*'s de todos os outros. O eletrodo escolhido como referência ou padrão é o de hidrogênio - íon hidrogênio, eq. (2.7), ao qual é atribuída a *fem zero* nas condições de estado padrão (solução 1 M de H^+ em equilíbrio com $H_{2(g)}$ à pressão de 1 atm, a uma dada temperatura):

$$2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow H_{2(g)}\,; \quad E^\ominus = 0\,V. \tag{2.7}$$

Notemos que foram especificadas as condições em que a *fem* do eletrodo padrão de hidrogênio é igual a zero. Isso é necessário, uma vez que as *fem*'s de eletrodo e as *fem*'s de reações dependem, entre outros fatores, da temperatura e da concentração das espécies. Estudaremos mais adiante uma equação matemática que correlaciona essas variáveis.

Uma *fem* padrão $E^\ominus$ é aquela determinada nas condições de estado padrão. Como vimos no Cap. 1, isso significa que, a uma dada temperatura: as soluções têm concentração 1 M; os gases são ideais e sob pressão de 1 atm; sólidos e líquidos são puros e estão na fase mais estável. Veremos na Seção seguinte como são determinadas as *fem*'s de eletrodo.

2.4 Tabelas de forças eletromotrizes de eletrodo

Consideremos a célula ilustrada na fig. 2.3, em que o eletrodo da direita é um eletrodo padrão de hidrogênio, que consiste de um fio e de uma placa de platina; na superfície dessa placa ocorre a reação de redução dos íons hidrogênio. O conjunto é envolvido por um tubo de vidro, através do qual é borbulhado $H_{2(g)}$ à pressão de 1 atm. A platina, muito pouco reativa, *não* toma parte na reação; constitui, portanto, um eletrodo *inerte*.

Pode-se ainda notar nessa célula uma *ponte salina*, que completa o circuito, estabelecendo a segunda conexão elétrica entre as soluções. A ponte é formada por um tubo contendo um eletrólito, como $NaNO_3$, misturado com uma substância que lhe dá consistência firme. Quando a célula está em funcionamento, os íons Na^+ e NO_3^- deslocam-se, como

indicado, mantendo a neutralidade dos compartimentos catódico e anódico.

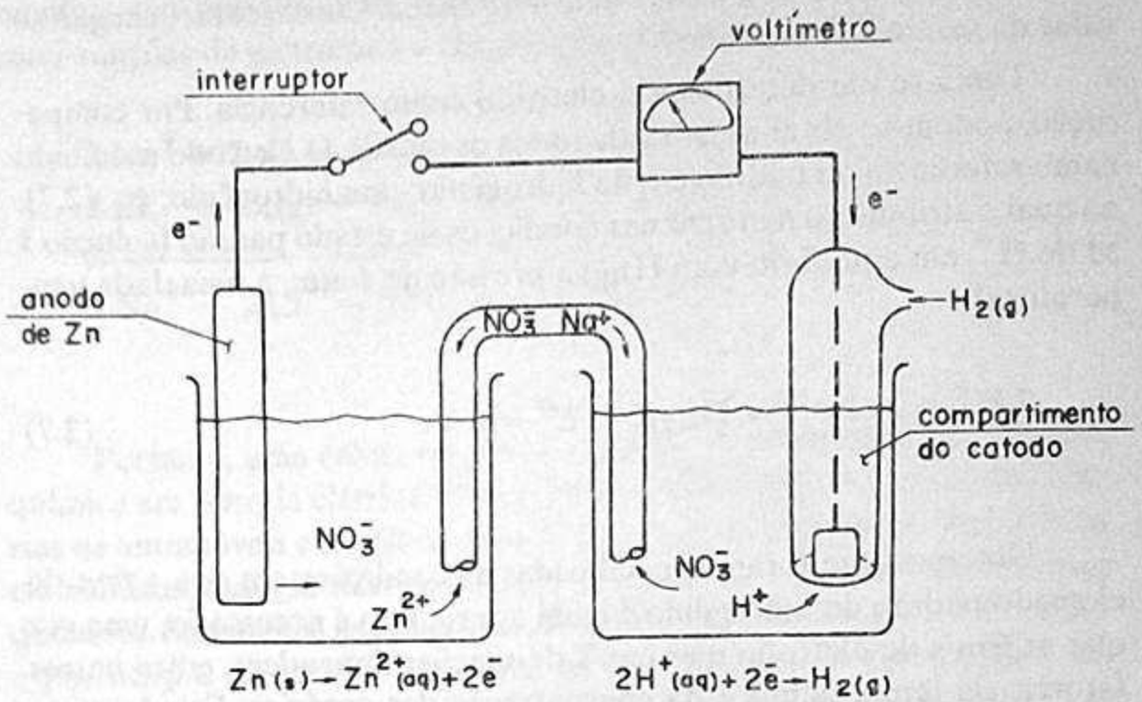


Figura 2.3. Célula voltaica com eletrodo de hidrogênio.

As semi-reações dessa célula podem ser representadas por

$$2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow H_{2(g)} \qquad (2.8)$$

$$Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \qquad (2.9)$$

as quais, somadas, levam à reação total

$$Zn_{(s)} + 2\,H^+_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}. \qquad (2.10)$$

Se reagentes e produtos estiverem nas condições de estado padrão, a *fem* medida será de 0,76 V. Como a *fem* da semi-reação envolvendo o hidrogênio foi arbitrariamente fixada em zero, a *fem* de 0,76 V deve ser atribuída à semi-reação de oxidação do zinco:

$$Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,e^-; \quad E^\ominus = 0{,}76\ \text{V}. \qquad (2.11)$$

Medindo-se as *fem*'s de outras células, podemos, de modo análogo, deduzir as *fem*'s de outros eletrodos e, eventualmente, construirmos uma *tabela de forças eletromotrizes* (Tab. A.3). Uma tabela desse tipo é de

grande utilidade, pois, com relativamente poucas *fem*'s, podemos calcular as *fem*'s de um imenso número de reações.[4] Por exemplo, combinando-se 100 semi-reações duas a duas, obtemos 4950 reações diferentes! ($C^2_{100} = 100 \times 99/2 = 4950$).

Vejamos, agora, como é atribuído o sinal de uma *fem* de eletrodo. A *fem* medida numa célula está associada a uma reação que se processa *numa dada direção*. Assim, o sinal da *fem* depende de como a reação é escrita e, da mesma forma, o sinal de uma *fem* de eletrodo também depende de como a semi-reação é escrita.

Vimos que, para a oxidação de Zn, eq. (2.11), $E^\ominus = 0{,}76$ V. Se escrevermos essa mesma semi-equação na forma de uma *redução*, devemos trocar o sinal de $E^\ominus$:

$$Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow Zn_{(s)}\,; \quad E^\ominus = -\,0{,}76\ V. \tag{2.12}$$

Por convenção, as *fem*'s de eletrodo são tabelados para semi-reações de *redução*. Seus valores, geralmente computados para a temperatura de 298 K, são tais que, *quanto mais positivo for* $E^\ominus$, tanto maior será a tendência da semi-reação escrita ocorrer. Examinando a Tab. A.3, vemos, por exemplo, que a semi-reação de redução do cloro elementar,

$$Cl_{2(g)} + 2\,e^- \rightarrow 2\,Cl^-_{(aq)}\,; \quad E^\ominus = 1{,}359\ V. \tag{2.13}$$

tem $E^\ominus$ maior do que o da semi-reação correspondente do bromo:

$$Br_{2(l)} + 2\,e^- \rightarrow 2\,Br^-_{(aq)}\,; \quad E^\ominus = 1{,}065\ V. \tag{2.14}$$

Logo, o cloro tem maior tendência a sofrer redução do que o bromo — fato que é aproveitado em um processo para a obtenção do bromo elementar a partir do brometo existente na água do mar:

$$Cl_{2(g)} + 2\,Br^-_{(aq)} \rightarrow 2\,Cl^-_{(aq)} + Br_{2(l)}\,. \tag{2.15}$$

A maior tendência do cloro sofrer redução pode ser expressada em outras palavras: Cl_2 é um oxidante mais forte do que Br_2.

É claro que, inversamente, quanto *mais negativo* for $E^\ominus$, tanto *menor* será a tendência da semi-reação escrita ocorrer.

4. Na Seção 3.2, veremos como escrever e balancear semi-equações e equações de redox. Essa Seção é independente do restante do Cap. 3 e poderá ser consultada, se necessário.

Exercício 2.6

Ordene as reações que seguem de acordo com sua tendência *crescente* de ocorrer:

a) $Ag^{+}_{(aq)} + e^{-} \rightarrow Ag_{(s)}$
b) $Pd^{2+}_{(aq)} + 2\,e^{-} \rightarrow Pd_{(s)}$
c) $Na_{(s)} \rightarrow Na^{+}_{(aq)} + e^{-}$
d) $Cu_{(s)} \rightarrow Cu^{+}_{(aq)} + e^{-}$.

Exercício 2.7

Em cada um dos pares **a**, **b** e **c**, indique qual espécie é o *oxidante* mais forte. Nos pares **d**, **e** e **f**, indique o *redutor* mais forte.

a) $H_2O_{2(aq)}$, $F_{2(g)}$
b) $La^{3+}_{(aq)}$, $Zn^{2+}_{(aq)}$
c) $Na^{+}_{(aq)}$, $H^{+}_{(aq)}$
d) $Al_{(s)}$, $Zn_{(s)}$
e) $Au_{(s)}$, $Cr^{2+}_{(aq)}$
f) $Co^{2+}_{(aq)}$, $Au_{(s)}$.

2.5 Fem's de reações a partir de fem's de semi-reações

Antes de vermos como combinar semi-equações e $E^{\ominus}$'s para obtermos equações e suas *fem*'s, é importante saber o que acontece ao valor de $E^{\ominus}$ quando se multiplica ou se divide uma semi-equação por um coeficiente positivo. (Isso corresponde, naturalmente, a uma alteração na massa de reagentes e produtos). A resposta é que $E^{\ominus}$ não se altera, pois uma *fem* de eletrodo é uma *propriedade intensiva*. Como estudamos no Cap.1, as propriedades intensivas, por definição, não dependem da massa do material presente.

A *fem* de uma célula é também uma propriedade intensiva. Sabemos, por exemplo, que a *fem* das pilhas de lanterna não depende de seu tamanho, ou seja, da quantidade de reagentes presentes: em pilhas de qualquer tamanho, a *fem* é igual a 1,5 V.

Diante do exposto, fica claro, por exemplo, que tanto a eq. (2.16) quanto a eq. (2.17) representam corretamente a redução do cloro molecular:

$$\tfrac{1}{2}\,Cl_{2(g)} + e^- \rightarrow Cl^-_{(aq)}\,; \quad E^\ominus = 1{,}359\ V \tag{2.16}$$

$$Cl_{2(g)} + 2\,e^- \rightarrow 2\,Cl^-_{(aq)}\,; \quad E^\ominus = 1{,}359\ V. \tag{2.17}$$

Apenas para reiterar o que já vimos no Cap. 1, a variação de entalpia é uma propriedade extensiva. Dessa forma, se multiplicarmos por 2 todos os coeficientes na eq. (2.18), de modo a obter a eq. (2.19), ou seja, se dobrarmos a massa de reagentes e produtos,

$$\tfrac{1}{2}\,Cl_{2(g)} \rightarrow Cl_{(g)}\,; \quad \Delta H^\ominus = 121{,}7\ kJ\ mol^{-1} \tag{2.18}$$

$$Cl_{2(g)} \rightarrow 2\,Cl_{(g)}; \quad \Delta H^\ominus = 243{,}4\ kJ\ mol^{-1}, \tag{2.19}$$

também devemos multiplicar por dois a variação de entalpia.

Lembremo-nos de que uma *inversão* de sentido de uma equação química corresponde a uma multiplicação por um número *negativo*. Com isso, altera-se o *sinal* da variação da entalpia correspondente e, se o fator for diferente da unidade, altera-se também o seu *módulo*. Uma *fem* de eletrodo, entretanto, terá apenas o sinal trocado. Assim, as eqs. (2.16) e (2.18), multiplicadas por -2, levam às eqs. (2.20) e (2.21):

$$2\,Cl^-_{(aq)} \rightarrow Cl_{2(g)}\,; \quad E^\ominus = -\,1{,}359\ V \tag{2.20}$$

$$2\,Cl_{(g)} \rightarrow Cl_{2(g)}\,; \quad \Delta H^\ominus = -\,243{,}4\ kJ\ mol^{-1}. \tag{2.21}$$

Essas considerações sobre a inversão de equações químicas são importantes, já que muitas reações ou semi-reações podem se processar em um sentido ou em outro, dependendo das condições.

Vejamos então como combinar semi-equações e $E^\ominus$'s para obtermos equações e *fem*'s. Consideremos as seguintes semi-equações:

$$Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow Zn_{(s)}\,; \quad E^\ominus = -\,0{,}763\ V \tag{2.22}$$

$$Ag^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Ag_{(s)}\,; \quad E^\ominus = \quad 0{,}799\ V. \tag{2.23}$$

Qual é a equação total proveniente de sua combinação? Qual é a *fem* da célula eletroquímica correspondente?

Através da soma das semi-equações, os elétrons deverão ser eliminados, pois não podem aparecer na equação total. (Os elétrons são espécies forçosamente presentes, de modo explícito, nas *semi-equações*, porém *nunca nas equações*). Lembrando que uma equação pode ser decomposta em uma semi-equação de oxidação e em uma de redução, devemos *inverter* uma das semi-equações acima. Qual delas, porém?

Depende. Se quisermos uma reação total *espontânea* que, como veremos, tem *fem* > 0, invertemos a eq. (2.22); caso contrário, a eq. (2.23). Suponhamos uma *fem* < 0 (reação *não*-espontânea). Procederemos, então, da seguinte forma: somaremos a eq. (2.22) à eq. (2.23) multiplicada por -2. A *fem* da reação, $\Delta E^{\ominus}$, será a soma algébrica dos $E^{\ominus}$s das semi-reações:

$$\begin{aligned} &Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow Zn_{(s)}\,; && E^{\ominus} = -\,0{,}763\ V \\ &2\,Ag_{(s)} \rightarrow 2\,Ag^{+}_{(aq)} + 2\,e^-\,; && E^{\ominus} = -\,0{,}799\ V \end{aligned}$$

$$Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,Ag_{(s)} \rightarrow Zn_{(s)} + 2\,Ag^{+}; \quad \Delta E^{\ominus} = -\,1{,}562\ V. \quad (2.24)$$

Resumindo o que dissemos nos parágrafos anteriores: para obter-se uma equação e a *fem* respectiva, a partir de duas semi- equações, observa-se o seguinte:

a) Deve haver uma semi-equação de oxidação e uma de redução.

b) Se houver necessidade de inverter-se uma semi-equação, o sinal do respectivo $E^{\ominus}$ deve ser trocado.

c) Se o número de elétrons não for o mesmo nas duas semi-equações, uma delas, ou ambas devem ser multiplicadas por coeficientes apropriados. Os $E^{\ominus}$s não se alteram quando esses coeficientes forem positivos.

d) As semi-equações e os $E^{\ominus}$s são somados, obtendo-se a equação total e o respectivo $\Delta E^{\ominus}$.

e) Os elétrons são eliminados quando se somam as semi-equações.

f) Havendo interesse, ambas as semi-equações podem ser invertidas, de modo a inverter-se também a equação resultante. Nesse caso, *todas* as *fem*'s terão seus sinais trocados. Isso, como vimos, equivale a uma multiplicação por -1.

Exercício 2.8

Utilize a Tab. A.3 para obter as semi-equações de redução e os respectivos $E^{\ominus}$'s para cada uma das espécies relacionadas nos seguintes pares:

a) $Al^{3+}_{(aq)}$, $Fe^{3+}_{(aq)}$

b) $Au^{+}_{(aq)}$, $Cu^{+}_{(aq)}$

c) $Al^{3+}_{(aq)}$, $La^{3+}_{(aq)}$.

Para cada par, obtenha uma equação que envolva ambas as espécies e cuja *fem* seja positiva.

Exercício 2.9

As baterias de níquel-cádmio são muito usadas hoje em dia, uma vez que, entre outras vantagens, elas são recarregáveis. São as seguintes as semi-reações de eletrodo:

$$Cd_{(s)} + 2\,OH^{-}_{(aq)} \rightarrow Cd(OH)_{2(s)} + 2\,e^{-}\;;\; E^{\ominus} = 0{,}809\ V$$

$$NiO_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} + 2e^{-} \rightarrow Ni(OH)_{2(s)} + 2OH^{-}_{(aq)};\; E^{\ominus} = 0{,}490V$$

a) Qual é a equação da reação total quando a célula está gerando energia elétrica ? Nesse caso, a reação é espontânea e sua *fem* deve ser positiva.

b) Qual é a *fem* da célula ?

2.6 Espontaneidade e variações de entalpia e de entropia

Mencionamos que o valor da *fem* de uma reação permite que se saiba imediatamente se ela é espontânea ou não. Antes, porém, de discutirmos como as forças eletromotrizes se relacionam à *espontaneidade*, é preciso que se saiba exatamente qual é o significado termodinâmico desse termo.

Um processo espontâneo é aquele que progride na direção do equilíbrio por conta própria, sem interferência externa. Alguns exemplos são:

a) a queda de uma maçã, submetida à ação da gravidade;

b) a fusão de um cubo de gelo, à temperatura ambiente;

c) o enferrujamento de um prego, exposto à ação da água e do oxigênio do ar;

d) a oxidação de uma lâmina de zinco metálico, mergulhada numa solução de sulfato de cobre.

Processos espontâneos numa direção, obviamente, não o são na direção contrária. Assim, não faz parte de nossa experiência que água líquida, à temperatura ambiente, perca calor para a vizinhança e se transforme em gelo, ou que os demais processos relacionados acima ocorram, por conta própria, na direção oposta.

A maioria dos processos espontâneos é acompanhada de uma *diminuição da energia* do sistema. Isso ocorre nos processos dos itens **a**, **c** e **d**. Entretanto, a fusão do gelo é um processo endotérmico. Portanto, a tendência para energias mais baixas não é o único fator que intervém na determinação da espontaneidade de um processo.

O outro fator que deve ser levado em conta é a *variação de entropia*, simbolizada por ΔS. O conceito de entropia originou-se de considerações sobre propriedades macroscópicas dos sistemas. Entretanto, Ludwig Boltzmann mostrou, em 1877, que a entropia tem um significado molecular fundamental: ela pode ser associada à idéia de *desordem* ou de *distribuição aleatória* em um sistema. Desde que essa interpretação é a que nos interessa mais de perto, vejamos brevemente em que ela consiste.[5]

Sabemos, do Cap. 1, que a *energia interna* de um sistema pode ser considerada resultante dos movimentos de translação, rotação e vibração das moléculas e das interações inter e intramoleculares entre núcleos e elétrons.

Em um cristal, as partículas constituintes não têm energia translacional e, normalmente, também não possuem energia rotacional. Assim, quando um sólido se sublima ou se dissocia em espécies gasosas, como, por exemplo,

$$NaF_{(s)} \rightarrow NaF_{(g)}\,;\ \Delta S >> 0 \qquad (2.25)$$

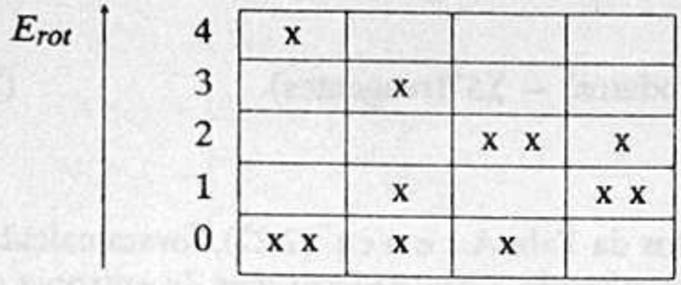
$$NH_4Cl_{(s)} \rightarrow NH_{3(g)} + HCl_{(g)}\,;\ \Delta S >> 0, \qquad (2.26)$$

há um grande aumento de entropia devido ao aparecimento de novos níveis translacionais e rotacionais de energia, pelos quais a energia do sistema pode ser espalhada. Dito de outra forma, a entropia aumenta porque passa a haver um número maior de alternativas para a distri-

5. Tratamentos detalhados da função entropia, sob os pontos de vista da Termodinâmica e da Mecânica Estatística, podem ser encontrados em textos de Físico-Química.

buição da mesma energia total entre os vários níveis de energia nas partículas individuais.

Suponhamos, como ilustração, que existam vários níveis acessíveis e igualmente espaçados para a componente rotacional da energia (E_{rot}) em determinado sistema. Consideremos 3 moléculas nesse sistema, as quais, tomadas em conjunto, possuem uma energia rotacional de 4 unidades numa escala arbitrária. Vejamos quantas possibilidades existem para a distribuição dessa energia total pelas 3 moléculas:



Há, pois, 4 possibilidades. Pode-se perceber que, quanto maior o número de níveis de energia acessíveis, tanto mais numerosas as alternativas para sua distribuição e, como conseqüência, maior a entropia.

Entretanto, a entropia não está apenas ligada à *distribuição da energia*. Há também o aspecto da *distribuição espacial* das partículas.

Em um cubo de gelo, as moléculas estão ordenadas e restritas às suas posições específicas na rede cristalina. Ao contrário, na água líquida, elas podem movimentar-se e espalhar-se aleatoriamente no recipiente que as contém, resultando, pois, num aumento da desordem. Isso corresponde a um aumento da entropia.

De acordo com a interpretação de Boltzmann, uma situação é dita *ordenada* quando ela é tão específica (como, por exemplo, um sólido cristalino perfeito) que só pode ser obtida de um ou poucos modos diferentes.

Ao contrário, qualquer situação que puder ser reproduzida por um número muito grande de alternativas diversas, porém equivalentes (como, por exemplo, na água líquida ou, mais ainda, em fase gasosa), é dita *desordenada*. Quanto maior a desordem, maior a entropia.

Como podem ser determinados os *valores numéricos* da entropia? Diferentemente das entalpias ou, como veremos, das energias livres, eles podem ser determinados de modo absoluto através da terceira lei da Termodinâmica, cujo enunciado não é de modo algum surpreendente à luz da interpretação de Boltzmann: *a entropia de um sólido cristalino perfeito, a 0 K, é igual a zero*.

Não nos preocuparemos neste texto com a medição ou com os cálculos das entropias absolutas. Quando necessário, faremos uso dos

valores tabulados das entropias padrão $S^\ominus$ (Tab. A.1). A unidade SI para a entropia é joule por kelvin por mol.

A entropia S, do mesmo modo que a entalpia H, é uma função de estado. Isso significa, como vimos, que a variação do valor da função não depende da seqüência de etapas envolvidas em uma dada transformação, mas apenas dos *estados inicial e final* do sistema.

Analogamente à eq. (1.11), vista no Cap. 1 para as entalpias, prevalece para qualquer reação química a relação

$$\Delta S^\ominus(\text{reação}) = \Sigma S^\ominus(\text{produtos}) - \Sigma S^\ominus(\text{reagentes}). \qquad (2.27)$$

Utilizando-se dados da Tab. A.1 e a eq. (2.27), foram calculadas, para algumas reações envolvendo gases, as variações de entropia apresentadas na Tab. 2.1.

Nessa Tabela, Δn representa a diferença no número de moles de espécies gasosas entre reagentes e produtos. Está claro que, quanto menor Δn, menor o valor de $\Delta S^\ominus$. Geralmente, em reações envolvendo gases, quando $\Delta n = 0$, a variação de entropia é muito pequena.

Na verdade, as reações que apresentam variações significativas de entropia são, quase sempre, aquelas nas quais há variação no número de moles de espécies gasosas.

Tabela 2.1. Variações de entropia padrão de reações envolvendo gases, a 298 K.

	$\Delta S^\ominus/(\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1})$	Δn
$S_{8(g)} \rightarrow 8\,S_{(g)}$	916	7
$P_{4(g)} \rightarrow 4\,P_{(g)}$	372	3
$NaCl_{(s)} \rightarrow Na_{(g)} + Cl_{(g)}$	243	2
$H_2O_{(l)} \rightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2}\,O_{2(g)}$	163	$1\frac{1}{2}$
$I_{2(s)} \rightarrow I_{2(g)}$	144	1
$NO_{2(g)} \rightarrow \frac{1}{2}\,N_{2(g)} + O_{2(g)}$	60	$\frac{1}{2}$
$\frac{1}{2}\,H_{2(g)} + \frac{1}{2}\,F_{2(g)} \rightarrow HF_{(g)}$	7	0

Exercício 2.10

a) Utilizando os dados da Tab. 2.1, faça um gráfico de $\Delta S^{\ominus}$ *versus* Δn. Através do gráfico, obtenha valores aproximados de $\Delta S^{\ominus}$ para as seguintes reações:

$P_{4(g)} \rightarrow 4\,P_{(g)}$

$NaCl_{(s)} \rightarrow Na^{+}_{(g)} + Cl^{-}_{(g)}$

$NaCl_{(s)} \rightarrow Na_{(s)} + \frac{1}{2}\,Cl_{2(g)}$

$CO_{(g)} \rightarrow C_{(g)} + \frac{1}{2}\,O_{2(g)}$

$NO_{(g)} \rightarrow \frac{1}{2}\,N_{2(g)} + \frac{1}{2}\,O_{2(g)}$.

b) Compare os valores obtidos com aqueles que podem ser rigorosamente calculados pela eq. (2.27).

Para nossas finalidades, só ocasionalmente serão necessários cálculos quantitativos de variações de entropia. Na maioria dos casos, bastará que possamos prever qual é o sinal de $\Delta S^{\ominus}$. Nos seguintes exemplos, seriam positivas ou negativas as variações de entropia?

a) $H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}$

b) $N_{2(g)} + 3\,H_{2(g)} \rightarrow 2\,NH_{3(g)}$

c) $Ag^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)} \rightarrow AgCl_{(s)}$

d) $H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(s)}$.

Podemos afirmar com segurança que, no primeiro deles, $\Delta S^{\ominus} > 0$, porque houve aumento no número de moles de espécies gasosas. No segundo, exatamente o contrário. De fato, os respectivos valores experimentais são $+118$ e $-198\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$.

Em **c** e **d**, as variações de entropia devem ser negativas, uma vez que os íons em solução ou as moléculas na fase líquida, em geral, podem movimentar-se mais ou menos livremente, o que não acontece nos sólidos correspondentes. Todavia, os módulos não serão muito grandes, uma vez que não estão envolvidas espécies gasosas. Confirmando essas previsões, os valores numéricos são, respectivamente, -33 e $-22\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$.

Exercício 2.11

Preveja o sinal de $\Delta S^{\ominus}$ das seguintes transformações:

a) $CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$

b) $C_2H_{6(g)} + 3\frac{1}{2}\,O_{2(g)} \rightarrow 2\,CO_{2(g)} + 3\,H_2O_{(l)}$

c) $Cs_{(s)} + \frac{1}{2}\,I_{2(s)} \rightarrow CsI_{(s)}$

d) $2\,C_3H_5N_3O_{9(s)} \rightarrow 3\,N_{2(g)} + 5\,H_2O_{(g)} + 6\,CO_{2(g)} + \frac{1}{2}\,O_{2(g)}$.

2.7 Variação da energia livre de Gibbs e espontaneidade

Introduzimos na Seção anterior o conceito de espontaneidade. Se uma reação química é, em princípio, capaz de ocorrer em direção ao estado de equilíbrio, ela é espontânea nas condições consideradas. Diz-se, então, que os produtos são *termodinamicamente mais estáveis* do que os reagentes. Vimos, em seguida, que as reações são favorecidas pela diminuição de energia e pelo aumento de entropia. Como, porém, decidir, nos casos em que esses dois fatores se opõem, como na fusão do gelo à temperatura ambiente? Desejamos um critério que permita *associar* os efeitos de energia e de entropia e, ainda mais, que *quantifique* a tendência para o equilíbrio.

A partir da segunda lei da Termodinâmica, pode-se mostrar que, para reações efetuadas a temperatura e pressão constantes, a quantidade termodinâmica que satisfaz os requisitos acima é a *energia livre de Gibbs*, cuja variação, nas condições de estado padrão, pode ser calculada por

$$\Delta G^{\ominus} = \Delta H^{\ominus} - T\Delta S^{\ominus} \qquad (2.28)$$

Nessa expressão, $\Delta G^{\ominus}$, $\Delta H^{\ominus}$ e $\Delta S^{\ominus}$ são todos referidos à mesma temperatura T.

O critério para a espontaneidade de uma reação química é o seguinte:

$\Delta G^{\ominus} < 0$: reação espontânea como escrita
$\Delta G^{\ominus} > 0$: reação não-espontânea como escrita

A situação em que $\Delta G^{\ominus} = 0$ é o caso limite entre a espontaneidade e a não-espontaneidade; não tem outro significado especial.

A energia livre de Gibbs, que será referida futuramente apenas como *energia livre*, é também uma função de estado.[6] Ela é tabelada como

6. Diante disso, não é realmente necessário que as reações sejam efetuadas a T e p constantes. Basta que T e p finais sejam os mesmos que T e p iniciais.

energia livre padrão de formação, $\Delta G_f^\ominus$, em kJ mol^{-1}. Semelhantemente à eq. (2.16) do Cap. 1 para entalpias, prevalece a relação

$$\Delta G^\ominus_{(\text{reação})} = \Sigma\, \Delta G_f^\ominus{}_{(\text{produtos})} - \Sigma\, \Delta G_f^\ominus{}_{(\text{reagentes})} . \qquad (2.29)$$

Ainda como as entalpias, as energias livre padrão de formação dos *elementos* são tomadas como zero. Essa escolha arbitrária não tem efeito na quantidade que nos interessa, que é a *diferença* de energia livre $\Delta G^\ominus$ entre produtos e reagentes.

Como exemplos de cálculos de $\Delta G^\ominus$, consideremos as seguintes reações:

a) $N_{2(g)} + 3\,H_{2(g)} \rightarrow 2\,NH_{3(g)}$
b) $N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2\,NO_{(g)}$
c) $Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \rightarrow AgCl_{(s)}$
d) $H_2O_{2(l)} \rightarrow H_2O_{(l)} + \frac{1}{2}\,O_{2(g)}$.

A primeira delas é a reação de síntese da amônia, de enorme importância industrial e primeira etapa no processo de fixação do nitrogênio;[7] a segunda seria uma rota alternativa para a fixação do nitrogênio; a terceira, uma reação de precipitação bastante conhecida; a última corresponde à decomposição do peróxido de hidrogênio. Desejamos determinar quais dessas reações são espontâneas, nas condições de estado padrão.

Utilizando dados da Tab. A.1 e a eq. (2.29), podemos obter os seguintes valores numéricos:

a) $\Delta G^\ominus = 2 \times (-16{,}5) - (0 + 3 \times 0) = -33{,}0$ kJ mol^{-1}
b) $\Delta G^\ominus = 2 \times 86{,}6 - (0 + 0) = 173{,}2$ kJ mol^{-1}
c) $\Delta G^\ominus = -109{,}8 - [77{,}1 + (-131{,}3)] = -55{,}6$ kJ mol^{-1}
d) $\Delta G^\ominus = -237{,}2 + \frac{1}{2} \times 0 - (-120{,}4) = -116{,}8$ kJ mol^{-1}.

Os sinais de $\Delta G^\ominus$ indicam que, com exceção da segunda, todas as reações são espontâneas. Ou seja, para **a**, **c** e **d**, se reagentes e produtos, todos no estado padrão, forem misturados nas proporções indicadas pelas respectivas equações, eles tenderão a reagir para formar maior quantidade de produtos, na medida em que as misturas se aproximarem do equilíbrio. O significado dos *valores numéricos* de $\Delta G^\ominus$ ficarão mais claros quando discutirmos na Seção 2.11 a relação entre $\Delta G^\ominus$ e as constantes de equilíbrio.

7. Fixação é a transformação do nitrogênio atmosférico em compostos que podem ser assimilados pelas plantas.

Com que rapidez o equilíbrio será atingido? A Termodinâmica não responde a essa pergunta. O estudo da velocidade das reações é objetivo da Cinética e, no momento, estamos mais preocupados com *considerações termodinâmicas*, ou seja, em saber *se a reação ocorrerá, sendo-lhe dado tempo suficiente.*

Entretanto, vale a pena lembrar que a reação **d** é bastante lenta – na verdade, sabemos que a "água oxigenada" pode ser guardada por vários meses sem decomposição. Ao contrário, a precipitação do cloreto de prata, reação **c**, é instantânea. A reação **a** é muito lenta; na obtenção industrial da amônia, ela tem de ser efetuada a temperatura elevada e na presença de catalisadores.

Exercício 2.12

Obtenha os valores de $\Delta G^{\ominus}$ na Tab. A.1 e discuta se, sendo dado tempo suficiente, ocorrem as seguintes reações (nas condições de estado padrão):

a) $NO_{(g)} \rightarrow \frac{1}{2} N_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$
b) $Cl_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow Cl_2O_{(g)}$
c) $HgO_{(s)} + 2\, Cl_{2(g)} \rightarrow HgCl_{2(s)} + Cl_2O_{(g)}$
d) $2\, N_2H_{4(l)} + N_2O_{4(l)} \rightarrow 4\, H_2O_{(g)} + 3\, N_{2(g)}$.

Na medida em que $\Delta G^{\ominus} = \Delta H^{\ominus} - T\Delta S^{\ominus}$, eq. (2.28), vale a pena analisar brevemente a influência relativa dos termos entálpico e entrópico no valor de $\Delta G^{\ominus}$.

A maioria das reações espontâneas que ocorrem à temperatura ambiente são *exotérmicas*. Isso se deve ao fato de que, a 298 K, só em poucos casos o termo $T\Delta S^{\ominus}$ é suficientemente positivo para predominar sobre $\Delta H^{\ominus}$ e fazer com que a variação de energia livre seja positiva. Dessa forma, pode-se prever com segurança, como, aliás, já fizemos no Cap. 1, que reações que liberam *muita* energia são espontâneas à temperatura ambiente.

2.8 Força eletromotriz e espontaneidade

Já que tanto a *energia livre* quanto a *fem* estão ligadas à *espontaneidade* de uma reação de redox, deve existir uma relação entre essas duas

grandezas. De fato, pode ser mostrado que, para uma reação de redox que envolva n elétrons, vale a expressão

$$\Delta G = -nF\Delta E\,. \tag{2.30}$$

A constante F, denominada *faraday*, é a carga de 1 mol de elétrons. Assim, como N = constante de Avogadro = $6{,}0220 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$ e, e = carga do elétron = $1{,}6022 \times 10^{-19}$ C, resulta que $F = Ne = 96.485\ \text{C mol}^{-1}$.

Para as condições de estado padrão,

$$\Delta G^{\ominus} = -nF\Delta E^{\ominus} \tag{2.31}$$

e, para uma semi-reação, também nas condições de estado padrão,

$$\Delta G^{\ominus} = -nFE^{\ominus}\,. \tag{2.32}$$

Considerando que n e F são valores positivos, conclui-se que o sinal de ΔE (ou de E) será sempre oposto ao de ΔG. *Portanto, reações espontâneas têm* $\Delta E > 0$.

Conforme mencionamos anteriormente, bromo elementar pode ser obtido industrialmente da água do mar, pela redução do íon brometo por cloro gasoso. Obviamente, o processo deve ser espontâneo. Comprovemos isso, calculando a *fem* e a variação de energia livre para essa reação, descrita pela eq. (2.33):

$$Cl_{2(g)} + 2\,Br^{-}_{(aq)} \rightarrow 2\,Cl^{-}_{(aq)} + Br_{2(l)}\,. \tag{2.33}$$

Essa equação pode ser obtida pela soma da eq. (2.34) com a eq. (2.35) invertida:

$$Cl_{2(g)} + 2\,e^{-} \rightarrow 2\,Cl^{-}_{(aq)}\,; \qquad E^{\ominus} = 1{,}359\ \text{V} \tag{2.34}$$

$$Br_{2(l)} + 2\,e^{-} \rightarrow 2\,Br^{-}_{(aq)}\,; \qquad E^{\ominus} = 1{,}065\ \text{V}\,. \tag{2.35}$$

Assim, sua *fem* será dada por

$$\Delta E^{\ominus} = 1{,}359 - 1{,}065 = 0{,}294\ \text{V}$$

e a variação de energia livre será

$$\Delta G^{\ominus} = -nF\Delta E^{\ominus} = -2 \times 96.485\ \text{C mol}^{-1} \times 0{,}294\ \text{V} =$$
$$= -56.400\ \text{C V mol}^{-1} = -56.400\ \text{J mol}^{-1} = -56{,}4\ \text{kJ mol}^{-1}.$$

Portanto, o processo é, de fato, espontâneo.

Exercício 2.13

Utilizando *fem*'s, calcule $\Delta G^{\ominus}$ para os processos descritos pelas equações abaixo. Quais são espontâneos ?

a) $Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$

b) $3\,H^{+}_{(aq)} + Au_{(s)} \rightarrow 1\frac{1}{2}\,H_{2(g)} + Au^{3+}_{(aq)}$.

Retornemos nossa atenção para o processo de oxidação da prata por $Zn^{2+}_{(aq)}$, descrito pela eq. (2.24). A *fem* da reação é negativa, o que indica que *não* é espontânea. Essa conclusão é compatível com o nosso conhecimento da química desses elementos. A prata é um metal nobre — pouco reativo — por isso usado em joalheria. Ao contrário, o zinco oxida-se facilmente. Assim, espontânea será a reação inversa, ou seja, a oxidação de zinco elementar por íons $Ag^{+}_{(aq)}$.

Exercício 2.14

Para cada alternativa abaixo, indique o par para o qual a reação é espontânea, aquele para o qual a reação *não* é espontânea e aquele para o qual ela é impossível. Suponha condições de estado padrão, em meio ácido.

a) $Cr^{2+}_{(aq)}$, $Zn^{2+}_{(aq)}$; $Cr_{(s)}$, $Zn^{2+}_{(aq)}$; $Zn_{(s)}$, $Cr^{2+}_{(aq)}$.

b) $Br_{2(l)}$, $I^{-}_{(aq)}$; $Br^{-}_{(aq)}$, $I^{-}_{(aq)}$; $Br^{-}_{(aq)}$, $I_{2(s)}$.

c) $Al^{3+}_{(aq)}$, $Cl^{-}_{(aq)}$; $Cl_{2(g)}$, $Al_{(s)}$; $Cl^{-}_{(aq)}$, $Al_{(s)}$.

Consideremos agora uma célula *eletrolítica*, em que, por definição, a reação que ocorre *não* é espontânea. A reação é *forçada* a se realizar pela aplicação de uma *fem* externa. Calculemos a força eletromotriz mínima necessária para se fazer a eletrólise de $AgNO_{3(aq)}$, nas condições de estado padrão, em meio ácido.

Em primeiro lugar, temos de identificar quais espécies poderão sofrer oxidação e redução. Para isso, relacionamos todos os elementos presentes e seus respectivos números de oxidação. Em uma solução aquosa de nitrato de prata, são os seguintes: em $AgNO_3$, Ag(1+), N(5+), O(2−); em H_2O, H(1+) e O(2−).

O único elemento que não está no estado de oxidação máximo usual é o oxigênio;[8] com isso, ele sofrerá oxidação de 2− para zero. Em princípio, ou Ag(1+) ou N(5+) poderia sofrer redução. Considerando, entretanto, que a *fem* do íon prata é muito menor, esta será a espécie que sofre redução.

As semi-equações de redução e as *fem*'s correspondentes, obtidas da Tab. A.3, são as seguintes:

$$Ag^{+}_{(aq)} + e^{-} \rightarrow Ag_{(s)}\,; \quad E^{\ominus} = 0{,}799\ V \qquad (2.36)$$

$$O_{2(g)} + 4\,H^{+}_{(aq)} + 4\,e^{-} \rightarrow 2\,H_2O_{(l)}\,; \quad E^{\ominus} = 1{,}23\ V \qquad (2.37)$$

Invertendo a eq. (2.37) e somando-a à eq. (2.36) multiplicada por 4,

$$4\,Ag^{+}_{(aq)} + 2\,H_2O_{(l)} \rightarrow 4\,Ag_{(s)} + O_{2(g)} + 4\,H^{+}_{(aq)}\,;$$

$$\Delta E^{\ominus} = -\,0{,}430\ V.$$

De fato, a reação *não* é espontânea. Para que ela seja *forçada* a se processar, deverá ser aplicado uma *fem positiva* de, no mínimo, + 0,430 V.

Exercício 2.15

O cloro e a soda cáustica, importantes matérias-primas industriais, são produzidos pela eletrólise de solução aquosa de cloreto de sódio, segundo a equação[9]

$$2\,NaCl_{(aq)} + 2\,H_2O_{(l)} \rightarrow 2\,NaOH_{(aq)} + H_{2(g)} + Cl_{2(g)}.$$

Consultando a Tab. A.3 e levando em conta que, em meio básico, a semi-equação de redução do hidrogênio e sua respectiva *fem* são

$$2\,H_2O_{(l)} + 2\,e^{-} \rightarrow 2\,OH^{-}_{(aq)} + H_{2(g)}\,; \quad E^{\ominus} = -\,0{,}828\ V,$$

determine qual é a *fem* externa mínima para efetuar a eletrólise do cloreto de sódio.

2.9 Fem de uma semi-reação a partir das fem's de outras semi-reações

Consideremos o seguinte exemplo. Através das *fem*'s das semi-equações (2.38) e (2.39), deseja-se calcular a *fem* da semi-equação (2.40):

$$Fe^{2+}_{(aq)} + 2\,e^{-} \rightarrow Fe_{(s)}\,; \quad E^{\ominus} = -\,0{,}44\ V \qquad (2.38)$$

$$Fe^{3+}_{(aq)} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)}; \quad E^{\ominus} = 0{,}77\ V \qquad (2.39)$$

$$Fe^{3+}_{(aq)} + 3\,e^{-} \rightarrow Fe_{(s)}\,; \quad E^{\ominus} = \ ? \qquad (2.40)$$

8. A prata apresenta os números de oxidação 2+ e 3+ em uns poucos compostos.

9. Normalmente, essa equação é escrita na forma iônica e os íons $Na^{+}_{(aq)}$ são omitidos.

A semi-equação (2.40) corresponde à soma das semi-equações (2.38) e (2.39). Poderíamos, então, somar − 0,44 V + 0,77 V para obter a *fem* da semi-equação (2.40)?

Não, não podemos. A *fem* de uma semi-reação *é uma propriedade intensiva* e, como tal, *não é aditiva*. Só fortuitamente pode acontecer que $E^\ominus$ de uma semi-reação seja exatamente igual à soma de $E^\ominus$s de outras. Já que *não* se podem somar $E^\ominus$s, mas podem-se somar $\Delta G^\ominus$s, pois a variação de energia livre é uma propriedade *extensiva*, provavelmente o mais intuitivo será obter $E^\ominus$ a partir da soma de $\Delta G^\ominus$s.

Para as eqs. (2.38), (2.39) e (2.40),

$$\text{eq. (2.38): } \Delta G^\ominus = -nFE^\ominus = -2F\,(-0{,}44) = 0{,}88\,F$$
$$\text{eq. (2.39): } \Delta G^\ominus = -nFE^\ominus = -1F\,(0{,}77) = -0{,}77\,F$$
$$\text{eq. (2.40): } \Delta G^\ominus = -nFE^\ominus = -3F\,(E^\ominus) = 0{,}11\,F.$$

Logo, $E^\ominus = 0{,}11\,F/(-3\,F) = -0{,}037$ V. Observemos que não houve necessidade de ser utilizado o valor da constante F nos cálculos, pois ela sempre é eliminada na última etapa.

Pode parecer, nesta altura, haver uma contradição entre o que estamos discutindo agora e aquilo que foi visto na Seção 2.7, quando obtivemos $\Delta E^\ominus$s de reações pela simples soma de $E^\ominus$s de semi-reações.

Na verdade, não há incompatibilidade. A *fem* de uma reação pode ser obtida pela soma de $E^\ominus$s das semi-reações porque o número de elétrons envolvidos *é o mesmo*, tanto em cada semi-equação (multiplicada pelo coeficiente devido), quanto na equação total. Vamos comprovar essa afirmativa analisando de novo a reação vista anteriormente, em que íons $Zn^{2+}_{(aq)}$ são reduzidos por prata metálica:

$$Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow Zn_{(s)}\,; \quad E^\ominus = -0{,}763\ \text{V} \qquad (2.41)$$
$$2\,Ag_{(s)} \rightarrow 2\,Ag^+_{(aq)} + 2\,e^-\,; \quad E^\ominus = -0{,}799\ \text{V} \qquad (2.42)$$

$$Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,Ag_{(s)} \rightarrow Zn_{(s)} + 2\,Ag^+_{(aq)}\,; \quad \Delta E^\ominus = -1{,}562\ \text{V}. \qquad (2.43)$$

A *fem* foi calculada pela soma dos $E^\ominus$s das semi-reações. Obtenhamos agora o valor dessa *fem* através da soma de $\Delta G^\ominus$s:

$$\text{eq. (2.41): } \Delta G^\ominus = -nFE^\ominus = -2F\,(-0{,}763) = 1{,}526\,F$$
$$\text{eq. (2.42): } \Delta G^\ominus = -nFE^\ominus = -2F\,(-0{,}799) = 1{,}598\,F$$
$$\text{eq. (2.43): } \Delta G^\ominus = -nFE^\ominus = -2F\,\Delta E^\ominus = 3{,}124\,F.$$

Logo, $\Delta E^\ominus = 3{,}124\,F/(-2F) = -1{,}562$ V. O resultado é idêntico ao da eq. (2.43).

Reestudemos, neste ponto, os cálculos feitos com as eqs. (2.38), (2.39) e (2.40) utilizando, entretanto, um exemplo literal. Consideremos as semi-equações (2.44) e (2.45) e seus respectivos $E^{\ominus}$s e $\Delta G^{\ominus}$s:

$$X + n_1 e^- \rightarrow X^{n_1-} \; ; \quad \Delta G_1^{\ominus} = -n_1 F E_1^{\ominus} \tag{2.44}$$

$$Y + n_2 e^- \rightarrow Y^{n_2-} \; ; \quad \Delta G_2^{\ominus} = -n_2 F E_2^{\ominus} . \tag{2.45}$$

A adição de (2.44) e (2.45) leva à eq. (2.46):

$$X + Y + (n_1 + n_2)e^- \rightarrow X^{n_1-} + Y^{n_2-} \; ;$$

$$\Delta G_3^{\ominus} = -(n_1 + n_2) F E_3^{\ominus} . \tag{2.46}$$

$\Delta G_3^{\ominus}$ pode também, naturalmente, ser obtido pela soma de $\Delta G_1^{\ominus}$ e de $\Delta G_2^{\ominus}$:

$$\Delta G_3^{\ominus} = \Delta G_1^{\ominus} + \Delta G_2^{\ominus} = -n_1 F E_1^{\ominus} - n_2 F E_2^{\ominus} . \tag{2.47}$$

Igualando as expressões de $\Delta G_3^{\ominus}$ dadas pelas eqs. (2.46) e (2.47), obtemos

$$-(n_1 + n_2) F E_3^{\ominus} = -n_1 F E_1^{\ominus} - n_2 F E_2^{\ominus} .$$

Após a eliminação do fator comum F, resulta

$$E_3^{\ominus} = \frac{n_1 E_1^{\ominus} + n_2 E_2^{\ominus}}{n_1 + n_2} \cdot \qquad E_3^{\circ} = \frac{n_1 E_1^{\circ} + n_2 E_2^{\circ}}{n_1 + n_2} \tag{2.48}$$

A eq. (2.48) mostra que a *fem* da terceira semi-equação é igual à média aritmética ponderada das forças eletromotrizes das duas primeiras.

É importante observar que, se uma das semi-equações é uma oxidação e a outra é uma redução, o cálculo de $E^{\ominus}$ através dos respectivos $\Delta G^{\ominus}$s mostra que a expressão para $E^{\ominus}$ da semi-equação resultante será dada por

$$E_3^{\ominus} = \frac{n_1 E_1^{\ominus} + n_2 E_2^{\ominus}}{|n_1 - n_2|} \cdot \qquad \text{(2.48)} \quad (2.49)$$

Exercício 2.16

Utilizando semi-equações e $E^{\ominus}$s da Tab. A.3, calcule as *fem*'s correspondentes às seguintes semi-equações:

a) $Cr_{(s)} \rightarrow Cr^{3+}_{(aq)} + 3\,e^-$

b) $Cu_{(s)} \rightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^-$

c) $Mn(OH)_{2(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow Mn(OH)_{3(s)} + e^-$.

Exercício 2.17

a) Calcule a *fem* externa mínima necessária para se fazer a eletrólise de uma solução aquosa de $Cu(NO_3)_2$ nas condições padrão, a 298 K.

b) Calcule a variação de energia livre envolvida na eletrólise de 1 mol desse composto.

c) Calcule o valor de $\Delta E^{\ominus}$ para a reação que ocorre, nas condições de estado padrão, em uma célula *galvânica* formada por um eletrodo de cobre mergulhado em uma solução aquosa de $Cu(NO_3)_2$, conectado a um eletrodo de zinco imerso em uma solução aquosa de $Zn(NO_3)_2$.

2.10 Influência da concentração nas fem's de eletrodo

Até aqui referimo-nos quase que exclusivamente às condições de *estado padrão* e às *fem*'s padrão. Todavia, na prática, poucas vezes reagentes e produtos em células eletroquímicas — na verdade, em reações químicas em geral — estão nas condições de estado padrão. O que acontece, pois, com as *fem*'s de redox ?

Fora das condições de estado padrão, elas podem ser bem diferentes. Antes de uma abordagem quantitativa, vejamos o exemplo de uma reação de redox bastante simples, às vezes usada para a obtenção de cloro elementar em laboratório:

$$MnO_{2(s)} + 2\,Cl^-_{(aq)} + 4\,H^+_{(aq)} = Mn^{2+}_{(aq)} + Cl_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)}. \quad (2.50)$$

Exercício 2.18

Identifique, na Tab. A.3, as semi-equações em que a eq. (2.50) pode ser desdobrada. Calcule o respectivo $\Delta E^{\ominus}$.

O valor negativo de $\Delta E^{\ominus}$ da eq. (2.50), igual a $-0{,}41$ V, indica que, estando reagentes e produtos nas condições de estado padrão, a reação *não* é espontânea. Entretanto, essa dificuldade pode ser diminuída desde que se *aqueça* a mistura de $MnO_2(s)$ com $HCl(aq)$ *concentrado*.[10] Essas condições são muito diferentes das condições de estado padrão!

A equação de Nernst, cujo nome homenageia Walther Nernst, que a propôs em 1881, explicita como as *fem*'s dependem das concentrações das espécies envolvidas:

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \ln Q \,. \qquad (2.51)$$

Nessa equação, R é a constante dos gases (8,314 J K^{-1} mol^{-1}), T é a temperatura absoluta, n é o número de elétrons envolvidos e F é o faraday. A expressão de Q é semelhante à de uma constante de equilíbrio: é o quociente entre o produto das concentrações dos produtos, cada uma elevada a seu coeficiente estequiométrico, e o produto das concentrações dos reagentes, cada uma elevada a seu coeficiente estequiométrico. Para a reação da eq. (2.50),

$$Q = \frac{[Mn^{2+}]\,[Cl_2]}{[Cl^-]^2\,[H^+]^4} \,. \qquad (2.52)$$

Notemos que, à semelhança do que acontece com as constantes de equilíbrio, $[H_2O(l)]$ e $[MnO_{2(s)}]$ não participam da expressão de Q. ("Não participam" porque as concentrações de sólidos ou líquidos puros são constantes a uma dada temperatura e, para fins práticos, podem ser consideradas *unitárias*).

10. De acordo com o princípio de Le Chatelier, o aumento de $[H^+]$ deve, de fato, deslocar o equilíbrio para a direita. Ainda segundo Le Chatelier, a reação é também ajudada pelo fato de o cloro gasoso obtido escapar do frasco de reação.

Caberia, agora, a pergunta: "Qual é, afinal, a diferença entre o quociente Q e a constante de equilíbrio K?" A resposta é que a constante de equilíbrio é calculada com as *concentrações de equilíbrio*. Como o nome indica, K tem um valor que é constante para um dado sistema, representado por uma equação química, a uma dada temperatura. K não depende das concentrações iniciais de reagentes e produtos.

Desta forma, para a síntese da amônia, representada pela eq. (2.53),

$$N_{2(g)} + 3\,H_{2(g)} = 2\,NH_{3(g)}\,, \qquad (2.53)$$

a constante de equilíbrio pode ser calculada a partir das concentrações de $N_{2(g)}$, $H_{2(g)}$ e $NH_{3(g)}$, determinadas experimentalmente. Por exemplo, para o equilíbrio a 298 K, os valores das pressões parciais desses três gases, em um determinado experimento, são os seguintes: 0,080 atm, 0,050 atm e 2,60 atm, respectivamente. Para a eq. (2.53), o valor da constante de equilíbrio K_p a essa temperatura será dado por

$$K_p = \frac{(2{,}60)^2}{(0{,}080)(0{,}050)^3} = 6{,}8 \times 10^5.$$

Exercício 2.19

Uma análise de $N_{2(g)}$, $H_{2(g)}$ e $NH_{3(g)}$, presentes em equilíbrio em um cilindro de aço a 745 K, revelou serem as seguintes as pressões parciais dos gases: 2,458 atm, 7,376 atm e 0,166 atm, respectivamente. Qual é o valor da constante de equilíbrio K_p, correspondente à eq. (2.53), a essa temperatura?

Contrastando com a constante de equilíbrio, a quantidade Q, às vezes chamada de *quociente de reação*, é calculada com as concentrações das espécies *numa situação qualquer*, possivelmente diferente do estado de equilíbrio. É claro que, se *fortuitamente* numa dada situação, o sistema estiver em equilíbrio, Q torna-se igual a K.

Exercício 2.20

Calcule o valor do quociente de reação Q para uma mistura de gases em que as pressões parciais, a 298 K, de $N_{2(g)}$, $H_{2(g)}$ e $NH_{3(g)}$ sejam, respectivamente, 0,100 atm, 0,060 atm e 2,80 atm. O sistema está em equilíbrio? Caso contrário, para que direção tenderá a processar-se a reação? Considere o processo representado pela eq. (2.53).

0,00000216

Apliquemos a equação de Nernst à semi-reação de oxidação do zinco:

$$Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,e^{-};\ E^{\ominus} = 0{,}76\ V. \qquad (2.54)$$

Qual é a *fem* da semi-reação em que $[Zn^{2+}_{(aq)}] = 0{,}10$ M?

Lembrando que $[Zn_{(s)}] = 1$,

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \ln Q = 0{,}76 - \frac{8{,}314 \times 298}{2 \times 96.500} \ln 0{,}10 = 0{,}79\ V.$$

Portanto, com a diminuição da concentração de íons zinco, a *fem* aumentou de 0,76 V para 0,79 V.

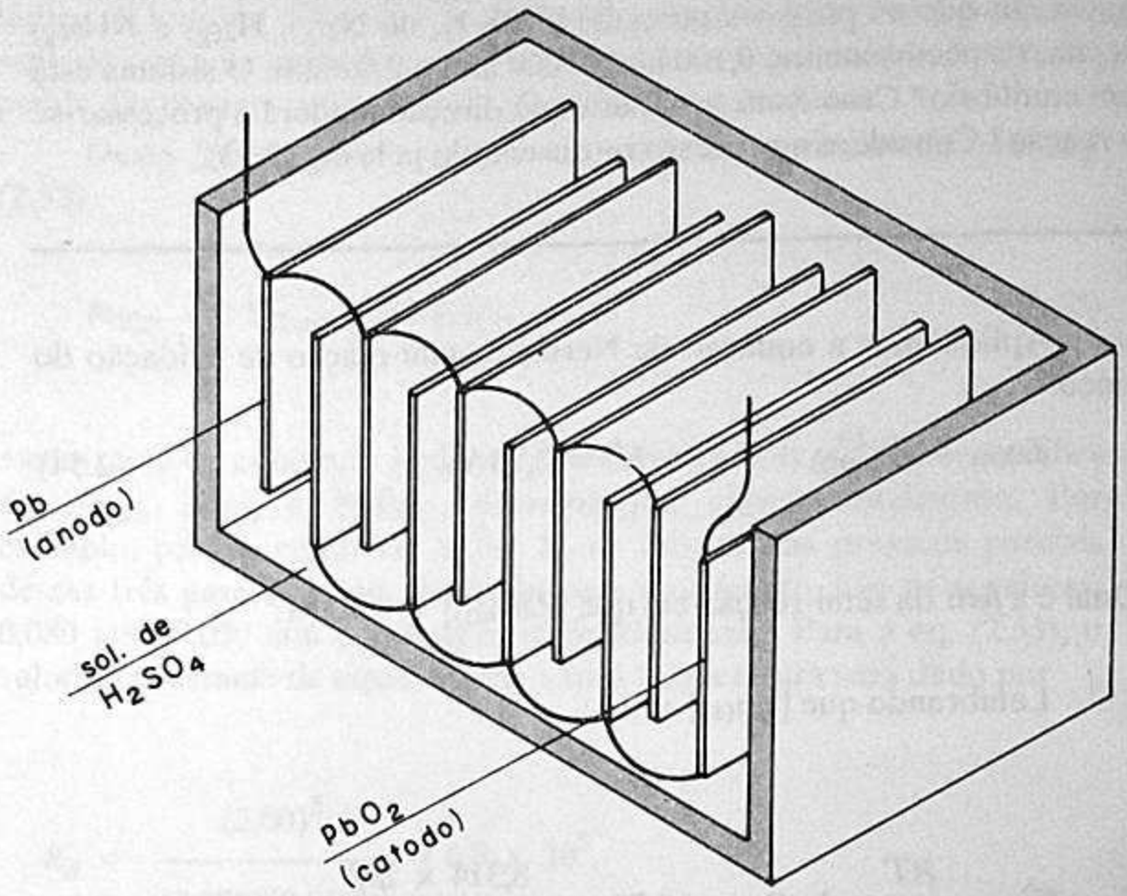
Na verdade, esse resultado pode ser previsto qualitativamente pelo princípio de Le Chatelier e pelo nosso conhecimento de que, quanto maior a tendência de uma semi-reação se processar, tanto maior a sua *fem* de eletrodo. Com a diminuição de $[Zn^{2+}_{(aq)}]$ de 1,0 M (concentração padrão) para 0,10 M, o equilíbrio tende a deslocar-se para a direita. Aumenta, pois, a tendência da semi-reação ocorrer, o que indica que sua *fem* torna-se mais elevada.

Exercício 2.21

Utilizando a equação de Nernst, mostre que $\Delta E = \Delta E^{\ominus}$ se forem unitárias as concentrações de todos os produtos e reagentes. Isso é compatível com as definições de estado padrão e de *fem* padrão?

Exercício 2.22

A figura abaixo esquematiza uma bateria de automóvel, que é um



conjunto de células eletroquímicas reversíveis (recarregáveis). As equações das semi-reações de eletrodo são as seguintes:

$$PbO_{2(s)} + 4\,H^+_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow PbSO_{4(s)} + 2\,H_2O_{(l)}\ ;\quad E^\ominus = 1{,}68\ V$$

$$Pb_{(s)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow PbSO_{4(s)} + 2\,e^-\ ;\quad E^\ominus = 0{,}359\ V.$$

a) Qual é o valor de $\Delta E^\ominus$?

b) As semi-equações escritas acima representam o processo de carga ou de descarga da bateria?

c) Por que se pode usar um densímetro para verificar-se se uma bateria está carregada ou não? Note que o ácido sulfúrico é mais denso do que a água.

d) Calcule as *fem*'s, a 25°C, das células em que $[H^+] = 5{,}0$ M e $[H^+] = 0{,}050$ M. Suponha dissociação completa do ácido. Discuta os resultados, comparando-os com os do item a.

Vale a pena notar que o cálculo de E em uma temperatura qualquer T, através da equação de Nernst, pressupõe o conhecimento de $E^{\ominus}$ nessa mesma temperatura, uma vez que $E^{\ominus}$ também depende de T. A *fem* do eletrodo padrão de hidrogênio, entretanto, por definição, é igual a zero em todas as temperaturas.

Se, na equação de Nernst,

a) substituirmos R e F por seus valores;

b) considerarmos $T = 298$ K;

c) substituirmos os logaritmos naturais por logaritmos decimais, obtemos

$$E = E^{\ominus} - \frac{0{,}0591}{n} \log Q \,. \qquad (2.55)$$

A eq. (2.55) é, muitas vezes, mais fácil de ser usada, pois há menos operações a serem feitas e os logaritmos são decimais.

Exercício 2.23

Utilize os valores das constantes R e F e o fator de conversão de logaritmos naturais para decimais para mostrar que, para a temperatura de 298 K, $(RT/F) \ln Q = 0{,}0591 \log Q$.

Vimos, através dos exemplos envolvendo a obtenção de $Cl_{2(g)}$, eq. (2.50), e do Exercício 2.21, que as *fem*'s das reações correspondentes variam com $[H^+]$.

Genericamente, podemos afirmar que $E^{\ominus}$ e $\Delta E^{\ominus}$ vão depender da concentração de íons hidrogênio, ou seja, do pH, sempre que H^+ ou OH^- estiverem presentes na semi-equação ou equação correspondente. Nesse caso, ou $[H^+]$ ou $[OH^-]$ aparece na equação de Nernst, fazendo com que o valor de $E^{\ominus}$ ou de $\Delta E^{\ominus}$ seja afetado por sua variação.[11]

Deve-se lembrar, a propósito, que as concentrações $[H^+]$ e $[OH^-]$ não são independentes uma da outra em soluções aquosas. A 298 K,

$$[H^+][OH^-] = K_w = 1{,}0 \times 10^{-14} \,. \qquad (2.56)$$

11. Como várias espécies formam precipitados pouco solúveis em determinadas faixas de pH, esse aspecto também deve ser levado em conta. Por exemplo, em soluções alcalinas, em vez de $Fe^{2+}_{(aq)}$, existe $Fe(OH)_2$, um hidróxido muito pouco solúvel. Quando apropriado, chamaremos a atenção para esse ponto.

Como exemplo da influência do pH nos valores das *fem*'s de eletrodo, consideremos a redução do íon nitrato, formando $N_2O_{4(g)}$, nos meios ácido e básico. A semi-equação para o meio ácido é a seguinte:

$$2\,NO_{3(aq)}^{-} + 4\,H_{(aq)}^{+} \rightarrow N_2O_{4(g)} + 2\,H_2O_{(l)}\,;\ \Delta E^{\ominus} = 0{,}80\ V.$$

Aplicando a eq. (2.55),

$$\Delta E = 0{,}80 - \frac{0{,}0591}{2}\ \log \frac{[N_2O_4]}{[NO_3^-]^2\ \ [H^+]^4}\,. \qquad (2.57)$$

Suponhamos uma solução padrão básica em que as concentrações de $N_2O_{4(g)}$ e de $NO_{3\,(aq)}^{-}$ sejam unitárias. Sendo uma solução padrão, $[OH^-] = 1{,}0\ M$ e, tendo em vista a eq. (2.56), $[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-14}\ M$. Assim,

$$\Delta E = 0{,}80 - \frac{0{,}0591}{2}\ \log \frac{1}{(1{,}0 \times 10^{-14})^4} = -\,0{,}86\ V.$$

Portanto, ao passo que a reação é espontânea em meio ácido, ela é bastante desfavorável numa solução básica de pH = 14.

Exercício 2.24

Entre as *fem*'s das semi-equações abaixo, quais dependem do pH ?

a) $F_{2(g)} + 2\,H_{(aq)}^{+} + 2\,e^- \rightarrow 2\,HF_{(aq)}$

b) $Cl_{2(g)} + 2\,e^- \rightarrow 2\,Cl_{(aq)}^{-}$

c) $2\,OH_{(aq)}^{-} \rightarrow \frac{1}{2}\,O_{2(g)} + H_2O_{(l)} + 2\,e^-$

d) $MnO_{4(aq)}^{-} + 8\,H_{(aq)}^{+} + 5\,e^- \rightarrow Mn_{(aq)}^{2+} + 4\,H_2O_{(l)}$

De modo geral, valores de *fem's* podem ser usados para a determinação de concentrações de íons em solução. Esse é, aliás, o princípio de funcionamento de muitos medidores de pH, como ilustrado no Exercício 2.25.

Exercício 2.25

Considere um medidor de pH, do qual faz parte uma célula eletroquímica, cujas semi-reações de eletrodo são as seguintes:

$$Hg_2Cl_{2(s)} + 2\,e^- \rightarrow 2\,Hg_{(l)} + 2\,Cl^-_{(aq)} \qquad \mathcal{E}^\circ = 0{,}27\ V$$

$$H_{2(g)} \rightarrow 2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- \qquad \mathcal{E}^\circ = 0$$

A concentração do íon $Cl^-_{(aq)}$ e a pressão parcial de $H_{2(g)}$ são mantidas unitárias.

a) Calcule a *fem* da célula.

b) Aplique a equação de Nernst a esse sistema para deduzir uma expressão relacionando ΔE e pH. (Note, entretanto, que a expressão deduzida aplica-se *exclusivamente* a esse sistema).

c) Qual é o pH de uma solução para a qual $\Delta E = 0{,}565$ V ?

As semi-reações envolvidas nos dois exercícios seguintes são de enorme importância, uma vez que elas limitam a estabilidade termodinâmica de qualquer espécie em solução aquosa. Teremos oportunidade de abordar esse assunto com relativo detalhe no próximo capítulo.[12]

Exercício 2.26

A redução do hidrogênio da água, nas condições de estado padrão, pode ser representada pela equação

$$H^+_{(aq)} + e^- \rightarrow \tfrac{1}{2}\,H_{2(g)}.$$

Calcule as *fem*'s para essa redução, efetuada nos pH's 7,0 e 14.

Exercício 2.27

A oxidação do oxigênio da água, nas condições de estado padrão, a 298 K, pode ser representada pela equação

$$H_2O_{(l)} \rightarrow \tfrac{1}{2}\,O_{2(g)} + 2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- ; \qquad E^\ominus = -\,1{,}229\ V.$$

Quais são as *fem*'s para essa oxidação, efetuada nos pH's 7,0 e 14 ?

12. Se necessário, poderá ser consultada, na Seção 3.7, a discussão referente às reações de redução do hidrogênio e de oxidação de oxigênio.

2.11 Constantes de equilíbrio e fem's de eletrodo

Constantes de equilíbrio podem, de modo conveniente, ser calculadas a partir dos valores das *fem*'s das reações. Isso é significativo, uma vez que as *fem*'s podem ser medidas com muita precisão. Na verdade, dispomos de tabelas extensas de *fem*'s de eletrodo. Assim, a partir de medidas elétricas, podem ser calculadas as concentrações de espécies em equilíbrio.

Vejamos como pode ser obtida a equação que relaciona força eletromotriz e constante de equilíbrio. Consideremos a equação de Nernst escrita para uma *reação*. Nesse caso, de acordo com a convenção que estamos usando, E e $E^{\ominus}$ são substituídos por ΔE e $\Delta E^{\ominus}$:

$$\Delta E = \Delta E^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \ln Q . \tag{2.58}$$

Numa célula eletroquímica, quando o sistema está em *equilíbrio*, não existe corrente elétrica no circuito externo, ou seja, *a fem da reação é igual a zero*. Ademais, o quociente da reação, Q, torna-se igual à constante de equilíbrio K, como já mencionamos. Assim, resulta da eq. (2.58),

$$0 = \Delta E^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \ln K \tag{2.59}$$

de onde obtemos

$$\Delta E^{\ominus} = \frac{RT}{nF} \ln K \tag{2.60}$$

ou, para $T = 298$ K,

$$\Delta E^{\ominus} = \frac{0{,}0591}{n} \log K . \tag{2.61}$$

Calculemos, como exemplo, a concentração de equilíbrio do íon brometo, na reação de obtenção do bromo elementar vista anteriormente. A

equação correspondente e sua respectiva *fem* são as seguintes:

$$Cl_{2(g)} + 2\,Br^-_{(aq)} \rightarrow 2\,Cl^-_{(aq)} + Br_{2(l)}\,; \qquad \Delta E^\ominus = 0{,}294\ V.$$

Aplicando a eq. (2.61),

$$\Delta E^\ominus = 0{,}294 = \frac{0{,}0591}{2}\ \log K$$

de onde se obtém $K = 8{,}90 \times 10^9$.

A constante de equilíbrio K é dada por $K = [Cl^-]^2\,[Cl_2]^{-1}\,[Br^-]^{-2}$. Para o cálculo de $[Br^-]$, suporemos que as concentrações $[Cl^-]$ e $[Cl_2]$ sejam unitárias, correspondendo, pois, ao estado padrão. Nessas condições, a concentração de brometo presente no equilíbrio é igual a

$$[Br^-] = K^{-\frac{1}{2}} = (8{,}90 \times 10^9)^{-\frac{1}{2}} = 1{,}1 \times 10^{-5}\ M.$$

Um caso especial de cálculo de constantes de equilíbrio, fazendo uso de forças eletromotrizes, é a determinação de constantes do *produto de solubilidade*, K_{ps}. Essas são difíceis de serem medidas diretamente, uma vez que as concentrações dos íons em equilíbrio são extremamente baixas.

Tomemos como exemplo o cloreto de prata. O equilíbrio entre o sólido e os íons em solução, cuja constante é K_{ps}, pode ser representado por

$$AgCl_{(s)} = Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}\,. \qquad (2.62)$$

Essa equação pode ser obtida pela adição das seguintes semi-equações:

$$AgCl_{(s)} + e^- \rightarrow Ag_{(s)} + Cl^-_{(aq)}\,; \quad E^\ominus = 0{,}22\ V \qquad (2.63)$$

$$Ag_{(s)} \rightarrow Ag^+_{(aq)} + e^-\,; \quad E^\ominus = -\,0{,}80\ V. \qquad (2.64)$$

Dessa forma, a *fem* da eq. (2.62) será dada pela soma dos $E^\ominus$s das eqs. (2.63) e (2.64):

$$\Delta E^\ominus = 0{,}22V - 0{,}80V = -\,0{,}58\ V.$$

Aplicando a eq. (2.61),

$$-\,0{,}58 = \frac{0{,}0591}{1}\ \log K_{ps}\,. \qquad (2.65)$$

Da eq. (2.65) obtemos $K_{ps} = 1{,}6 \times 10^{-10}$. O valor pequeno da constante de equilíbrio é exatamente o que devia ser esperado,

relativa insolubilidade do cloreto de prata.

Vale a pena notar que, embora as semi-equações (2.63) e (2.64) envolvam redução e oxidação, a equação resultante de sua soma, eq. (2.62), *não* é de redox.

Exercício 2.28

A partir do valor de K_{ps} calculado acima, determine a concentração de equilíbrio dos íons prata (ou cloreto), a 298 K.

Exercício 2.29

Calcule a constante do produto de solubilidade de $PbCl_{2(s)}$. Uma das semi-equações envolvidas está na Tab. A.3. A outra é a seguinte: $Pb^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow 2\,Pb_{(s)}$; $E^\ominus = -0{,}126$ V.

É oportuno observar que raras reações de redox, quando no equilíbrio, apresentam simultaneamente quantidades significativas de reagentes e de produtos. Isso se explica porque mesmo *fem's* extremamente pequenas implicam em constantes de equilíbrio bem diferentes da unidade. Portanto, em equilíbrios de redox, *ou* predominarão os produtos *ou* os reagentes.

As relações numéricas entre a *fem* e a constante de equilíbrio vão depender, naturalmente, de como a equação correspondente é escrita. A Tab. 2.2 relaciona, como exemplo, alguns valores de *fem*'s, $\Delta G^\ominus$'s e constantes de equilíbrio. Os cálculos foram efetuados para sistemas envolvendo a transferência de *um* elétron.

Como sabemos, o significado preciso do valor numérico da constante de equilíbrio depende de como a equação que representa a reação química foi escrita. Entretanto, como na expressão da constante de equilíbrio, os produtos estão contidos no numerador e os reagentes, no denominador, valores elevados de K indicam que, no equilíbrio, haverá preponderância dos produtos. Ao contrário, valores muito pequenos de K indicam preponderância dos reagentes. Só quando K é aproximadamente unitário, reagentes e produtos estarão presentes em proporções que podemos denominar comparáveis.

Tabela 2.2. Valores numéricos de fem's, constantes de equilíbrio e variações de energia livre, nas condições de estado padrão, a 298 K, para reações envolvendo a transferência de um elétron.

fem/V	K	$\Delta G^{\ominus}$/(kJ mol^{-1})
− 2,00	$1{,}44 \times 10^{-34}$	193
− 1,00	$1{,}20 \times 10^{-17}$	96,6
− 0,50	$3{,}46 \times 10^{-9}$	48,3
− 0,20	$4{,}13 \times 10^{-4}$	19,3
− 0,10	$2{,}02 \times 10^{-2}$	9,66
0	1	0
0,10	49,2	− 9,66
0,20	$2{,}42 \times 10^{3}$	− 19,3
0,50	$2{,}89 \times 10^{8}$	− 48,3
1,00	$8{,}33 \times 10^{16}$	− 96,6
2,00	$6{,}93 \times 10^{33}$	− 193

Pelos dados da Tab. 2.2, pode-se perceber que a uma *fem* de apenas 0,10 V corresponde uma constante de equilíbrio de aproximadamente 50, ou seja, no equilíbrio, a grosso modo, os produtos estão presentes numa concentração 50 vezes maior do que os reagentes.

Assim, só fortuitamente duas semi-reações de redox terão *fem*'s suficientemente próximas para que a *fem* da reação resultante seja quase nula e a constante de equilíbrio se aproxime da unidade. Dito de outra forma, *em geral, as reações de redox ou não se processam, ou ocorrem até completarem-se*.

Exercício 2.30

Calcule a constante de equilíbrio, a 298 K, para a reação
$2\,NO_{(g)} + N_2O_{4(g)} \rightarrow 4\,HNO_{2(aq)}$. São dados:
$HNO_{2(aq)} + H^{+}_{(aq)} + e^{-} \rightarrow NO_{(g)} + H_2O_{(l)}$; $E^{\ominus} = 1{,}00$ V
$N_2O_{4(g)} + 2\,H^{+}_{(aq)} + 2\,e^{-} \rightarrow 2\,HNO_{2(aq)}$; $E^{\ominus} = 1{,}07$ V.

Vamos deduzir agora uma equação que torna explícita a relação

entre a constante de equilíbrio e a variação de energia livre de uma reação química. Ela pode ser obtida pela combinação das relações entre $\Delta G^{\ominus}$ e $\Delta E^{\ominus}$ e entre $\Delta E^{\ominus}$ e K, que vimos anteriormente:

$$\Delta G^{\ominus} = - nF\Delta E^{\ominus} \tag{2.66}$$

$$\Delta E^{\ominus} = \frac{RT}{nF} \ln K . \tag{2.67}$$

Eliminando-se $\Delta E^{\ominus}$ entre essas duas equações, obtemos

$$\Delta G^{\ominus} = - RT \ln K . \tag{2.68}$$

Vê-se, portanto, que $\Delta G^{\ominus}$ é também uma medida da constante de equilíbrio. Para reações envolvendo gases, K é a constante em termos das pressões parciais. Desde que R e T são positivos, $\Delta G^{\ominus}$ tem sempre o sinal contrário ao de $\ln K$.

Para as reações que têm $K > 1$, $\Delta G^{\ominus}$ será negativo, pois os números maiores do que 1 têm logaritmos positivos. Portanto, uma reação espontânea ($\Delta G^{\ominus} < 0$) é aquela cuja constante de equilíbrio é maior do que a unidade.

Por outro lado, se $K < 1$, $\Delta G^{\ominus}$ será positivo, pois os números menores do que 1 têm logaritmos negativos. Isso significa que as reações não-espontâneas têm constantes de equilíbrio menores do que a unidade.

Dessa forma, o critério para a espontaneidade de uma reação química pode ser reescrito da seguinte forma:

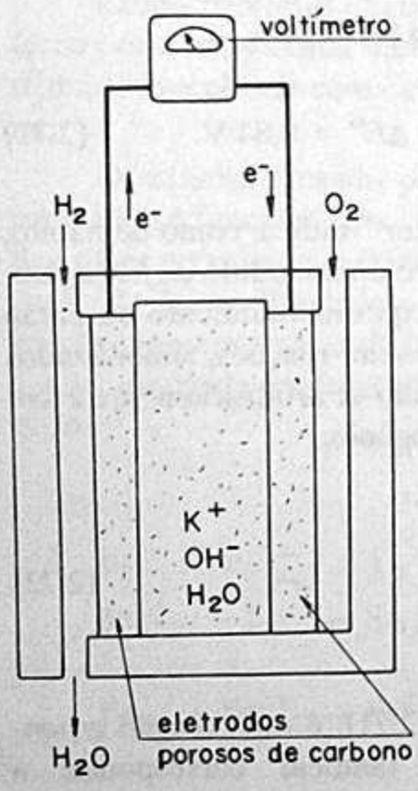
$K > 1 \Rightarrow \Delta G^{\ominus} < 0$: reação espontânea como escrita
$K < 1 \Rightarrow \Delta G^{\ominus} > 0$: reação não-espontânea como escrita

Pode-se ver, pela Tab. 2.2, que K aumenta rapidamente à medida que $\Delta G^{\ominus}$ diminui. Na verdade, a eq. (2.68) mostra que a constante de equilíbrio depende exponencialmente do valor de $\Delta G^{\ominus}$. A uma variação de energia livre de cerca de 100 kJ mol^{-1}, corresponde uma constante de equilíbrio bastante elevada, da ordem de 10^{17}.

Exercício 2.31

As *pilhas de combustível* são células galvânicas em que os reagentes são continuamente fornecidos aos eletrodos. São de grande interesse, uma vez que energia química é diretamente transformada, com grande eficiência, em energia elétrica. A figura abaixo é um esquema de uma pilha de combustível já usada em viagens espaciais, em que os reagentes são oxigênio e hidrogênio. São as seguintes as semi-equações de *redução:*

$$2\,H_2O_{(l)} + 2\,e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2\,OH^-_{(aq)}$$
$$O_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)} + 4\,e^- \rightarrow 4\,OH^-_{(aq)}.$$



a) Essas semi-reações processam-se em meio ácido ou em meio básico?

b) Qual semi-reação se processa no catodo?

c) Os valores das respectivas *fem*'s padrão aparecem nos Exercícios 2.26 e 2.27. Quais são elas?

d) Qual é a única substância que é produzida nessa pilha?

e) Sem utilizar valores numéricos, preveja se a variação de entropia favorece a formação do produto. E a variação de entalpia?

f) Quais são os valores de $\Delta G^\ominus$ e de K da reação resultante? Considere a formação de 1 mol de $H_2O_{(l)}$, a 298 K.

g) À luz da resposta do item anterior, qual termo predomina, o entrópico ou o entálpico?[13]

2.12 Corrosão & revisão geral do capítulo

Ao introduzir alguns aspectos básicos sobre a *corrosão* dos metais, faremos uma revisão geral do que estudamos neste Capítulo.

Uma reação de corrosão é, em geral, uma *reação eletroquímica*

13. Os Exercícios 2.31 e 2.32 foram adaptados, respectivamente, de questões das provas de Química dos Vestibulares de 1985 e de 1983 da UFMG.

(aquela que envolve a *transferência de elétrons*), em que um metal se transforma em um composto não desejado. A mais comum é, provavelmente, a oxidação do ferro, eq. (2.69), na presença de oxigênio, que se reduz, eq. (2.70), e da água. Em solução neutra,

$$Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- ;\ E^\ominus = 0{,}44\ V \qquad (2.69)$$

$$O_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)} + 4\,e^- \rightarrow 4\,OH^-_{(aq)};\ E^\ominus = 0{,}40\ V. \qquad (2.70)$$

As eqs. (2.69) e (2.70) representam as *semi*-equações de *oxidação* (*perda de elétrons*) e de *redução* (*ganho de elétrons*), respectivamente. Elas podem ser adicionadas de modo a se eliminarem os elétrons e obter-se uma equação que represente a *reação* total, eq. (2.71):

$$2\,Fe_{(s)} + O_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)} \rightarrow 2\,Fe^{2+}_{(aq)} + 4\,OH^-_{(aq)} \rightarrow$$

$$\rightarrow 2\,Fe(OH)_{2(s)};\quad \Delta E^\ominus = 0{,}84\ V. \qquad (2.71)$$

$\Delta E^\ominus$ é a *fem* da *reação* (o índice superior $^\ominus$ indica, como de hábito, as condições de estado padrão). A *fem*, que é uma medida da *força diretora da reação*, pode ser determinada ou experimentalmente ou então através da soma das *fem*'s de eletrodo das semi-reações, simbolizados por $E^\ominus$. Os valores de $E^\ominus$ são obtidos atribuindo-se arbitrariamente a *fem zero* para a semi-reação de redução do hidrogênio:

$$H^+_{(aq)} + e^- \rightarrow \tfrac{1}{2}\,H_{2(g)};\ E^\ominus = 0\ V. \qquad (2.72)$$

A reação de oxidação do ferro, eq. (2.71), é uma reação *espontânea*, pois tem $\Delta E^\ominus > 0$, o que também corresponde a $\Delta G^\ominus < 0$ e a $K > 1$. Essas grandezas se correlacionam pelas equações $\Delta G^\ominus = -nF\Delta E^\ominus$ e $\Delta G^\ominus = -RT \ln K$.

As reações espontâneas podem ser usadas para *produzir* energia elétrica, princípio utilizado nas *células galvânicas* (pilhas de lanterna, baterias, etc.). As reações *não-espontâneas* podem ser *forçadas* a ocorrer através da aplicação de uma tensão externa, como ocorre nos processos de *eletrólise* em geral.

Íons OH^- estão presentes na eq. (2.71), o que indica que a *fem* da reação de corrosão do ferro varia com o pH. A equação de Nernst expressa a dependência da *fem* às concentrações das espécies envol-

vidas. Para a reação da eq. (2.71), na temperatura de 298 K, podemos escrever

$$\Delta E = \Delta E^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \ln Q = 0{,}84 \frac{0{,}0591}{4} \log \frac{[Fe^{2+}]^2[OH^-]^4}{[O_2]}.$$

Pode-se notar que, qualitativamente de acordo com o princípio de Le Chatelier, ou quantitativamente pela equação de Nernst, à medida que $[OH^-]$ aumenta, ΔE diminui, ou seja, a corrosão do ferro torna-se cada vez menos favorável. De fato, acima de pH ≈ 10, ela não é observada.

No processo de corrosão, o íon Fe^{2+}, inicialmente formado, sofre nova oxidação a Fe^{3+} e, eventualmente, transforma-se no óxido de ferro (III) hidratado, $Fe_2O_3 . nH_2O_{(s)}$, conhecido como *ferrugem*.

Como proteção contra a formação de ferrugem, a superfície do ferro pode ser pintada com uma tinta ou, em processos de *eletrodeposição*, ser recoberta com outros metais, tais como estanho, zinco ou cromo.

O estanho é usado para recobrir o ferro nas latas comuns. Essa proteção só funciona se a camada de estanho estiver intacta. Se a camada estiver arranhada, o estanho, na presença de água, vai *promover* a corrosão do ferro. Estabelece-se, então, uma célula galvânica, em que o estanho (*menos reativo* do que o ferro, pois tem *menor fem* de oxidação) é o *anodo* (onde ocorre a *oxidação*) e o ferro, o *catodo* (onde ocorre a *redução*):

$$Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- ; \qquad E^{\ominus} = 0{,}44\ V$$
$$Sn^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow Sn_{(s)}; \qquad E^{\ominus} = -0{,}14\ V$$

$$Fe_{(s)} + Sn^{2+}_{(aq)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + Sn_{(s)}; \quad \Delta E^{\ominus} = 0{,}30\ V.$$

Uma fina camada de *zinco* recobre e protege o ferro no chamado *ferro galvanizado*. O zinco da superfície é oxidado a ZnO. Esse óxido, entretanto, adere firmemente à superfície do metal e não deixa que as camadas internas se oxidem. A ferrugem, ao contrário, é porosa e solta-se facilmente, de modo que não oferece proteção.

Contrastando com as latas estanhadas, o ferro galvanizado fica protegido mesmo não estando perfeita a cobertura. À luz das respectivas *fem*'s, a reação espontânea envolvendo espécies de zinco e ferro é aque-

la em que o zinco se oxida a Zn^{2+} e Fe^{2+} se *reduz* a ferro metálico:

$$Fe^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow Fe_{(s)}; \qquad E^\ominus = -0{,}44\ V$$
$$Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,e^-; \qquad E^\ominus = 0{,}763\ V$$

$$Zn_{(s)} + Fe^{2+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Fe_{(s)}; \qquad \Delta E^\ominus = 0{,}32\ V.$$

Esse tipo de proteção, em que um metal se *sacrifica* para proteger um outro, é denominado *proteção catódica*. Tubulações subterrâneas de ferro são freqüentemente protegidas por esse método. A espaços regulares, blocos de um metal ativo, como o magnésio, são conectados eletricamente ao ferro e enterrados ao lado desse. O metal ativo será preferencialmente oxidado. É mais econômico substituir os blocos desse metal do que substituir a tubulação.

Maiores detalhes sobre a corrosão e a proteção de superfícies metálicas, inclusive no que se refere a aspectos tecnológicos, podem ser encontrados no trabalho de Silva (1981).

2.13 Exercícios suplementares

2.32. Muitos já experimentamos aquela dorzinha aguda e súbita, ao mordermos um resto de papel de alumínio, por exemplo, da embalagem de um chocolate.

Essa dor é provocada pelo estabelecimento de uma célula eletroquímica envolvendo uma obturação e o alumínio que, ao funcionar, gera uma corrente elétrica capaz de sensibilizar o nervo do dente.

a) O alumínio funciona como o anodo da célula. Escreva a semi-equação correspondente ao processo que ocorre com esse metal.

b) Prata, mercúrio e estanho são alguns metais comumente empregados para fazer obturações. Eles são misturados, formando uma liga conhecida como "amálgama dental". Considere as *fem*'s de redução do alumínio e de alguns dos possíveis componentes do amálgama:

$$Al^{3+}_{(aq)} + 3\,e^- \rightarrow Al_{(s)}; \qquad E^\ominus = -1{,}66\ V$$
$$Sn^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow Sn(\text{liga com Hg}); \qquad E^\ominus = -0{,}13\ V$$
$$Sn^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow Sn(\text{liga com Ag}); \qquad E^\ominus = -0{,}05\ V$$
$$Hg^{2+}_{2\,(aq)} + 2\,e^- \rightarrow 2\,Hg(\text{liga com Ag}); \qquad E^\ominus = 0{,}85\ V$$

Qual é o eletrodo que, usado em conjunto com o de alumínio, forma a célula de maior $\Delta E^{\ominus}$? Qual é o valor desta *fem* ? Escreva a equação balanceada da reação correspondente.

2.33. Entre as equações abaixo, indique quais correspondem a reações de redox:

a) $CuS_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow Cu_{(s)} + SO_{2(g)}$

b) $Ag^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)} \rightarrow AgCl_{(s)}$

c) $CaO_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Ca(OH)_{2(s)}$

d) $Al(OH)_{3(s)} + OH^{-}_{(aq)} \rightarrow Al(OH)_4^{-}{}_{(aq)}$

e) $Fe^{2+}_{(aq)} + Ag^{+}_{(aq)} \rightarrow Fe^{3+}_{(aq)} + Ag_{(s)}$.

2.34. Para cada reação do exercício anterior, indique qual é o agente oxidante e qual é o agente redutor.

2.35. Sem efetuar cálculos numéricos, indique qual das reações abaixo é termodinamicamente favorável. Justifique sua resposta.

a) $Xe_{(g)} + 1\frac{1}{2}\, O_{2(g)} \rightarrow XeO_{3(s)}$; $\Delta H^{\ominus} > 0$

b) $XeF_{6(aq)} + 3\, H_2O_{(l)} \rightarrow XeO_{3(aq)} + 6\, HF_{(aq)}$; $\Delta H^{\ominus} < 0$.

2.36. Verifique se permanganato de potássio decompõe-se espontaneamente em solução aquosa ácida, nas condições de estado padrão. Suponha que Mn(VII) se reduza para Mn(II) e que o oxigênio da água seja oxidado para $O_{2(g)}$.

2.37. Ordene os processos que seguem de acordo com sua tendência *crescente* de ocorrer:

a) $Co^{3+}_{(aq)} + e^{-} \rightarrow Co^{2+}_{(aq)}$

b) $Mn^{2+}_{(aq)} \rightarrow Mn^{3+}_{(aq)} + e^{-}$

c) $Pb_{(s)} \rightarrow Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$

d) $Na^{+}_{(aq)} + e^{-} \rightarrow Na_{(s)}$.

2.38. Em cada um dos pares **a** e **b**, indique qual espécie é o *oxidante* mais forte. Nos pares **c** e **d**, indique o *redutor* mais forte.

a) $Cl_{2(g)}$, $Mn^{3+}_{(aq)}$

b) $Au^{+}_{(aq)}$, $Cu^{+}_{(aq)}$

c) $Cl^{-}_{(aq)}$, $Br^{-}_{(aq)}$

d) $Ag_{(s)}$, $Cu^{+}_{(aq)}$.

2.39. Considere as seguintes semi-equações:

$$CO_{2(g)} + 4\,H^{+}_{(aq)} + 4\,e^{-} \rightarrow \rightarrow CH_2O_{(aq)} + H_2O_{(l)};\quad E^{\ominus} = -0{,}12\ V$$

$$NO_3^{-}{}_{(aq)} + 3\,H^{+}_{(aq)} + 2\,e^{-} \rightarrow \rightarrow HNO_{2(aq)} + H_2O_{(l)};\quad E^{\ominus} = 0{,}94\ V.$$

a) Escreva a equação da reação total correspondente à oxidação de um mol de formaldeído.

b) Calcule $\Delta G^{\ominus}$ dessa reação. Ela é espontânea?

2.40. Utilize a Tab. A.3 para obter as semi-equações de redução e os respectivos $E^{\ominus}$s para cada uma das espécies relacionadas nos seguintes pares:

a) $Cr^{3+}_{(aq)}$, $Zn^{2+}_{(aq)}$

b) $Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)}$, $Hg_2Cl_{2(s)}$

c) $Ag_2O_{(s)}$, $MnO_{4(aq)}$.

Para cada par, obtenha uma equação que envolva ambas as espécies e cuja *fem* seja positiva.

2.41. Para cada uma das semi-reações do exercício anterior, identifique qual se passa no anodo e qual se passa no catodo.

2.42. Amônia pode ser oxidada por oxigênio, formando-se óxido nítrico e água. Considere as semi-equações abaixo e seus respectivos $E^{\ominus}$s:

$$NO_{(g)} + 5\,e^{-} + 4\,H_2O_{(l)} \rightarrow NH_{3(aq)} + 5\,OH^{-}_{(aq)};\quad E^{\ominus} = 0{,}24\ V$$

$$O_{2(g)} + 4\,e^{-} + 2\,H_2O_{(l)} \rightarrow 4\,OH^{-}_{(aq)};\quad E^{\ominus} = 0{,}40\ V.$$

a) Escreva a equação balanceada e calcule $\Delta E^{\ominus}$ para a reação de oxidação da amônia.

b) Calcule $\Delta G^{\ominus}$ da reação. Ela é espontânea ?

2.43. Qual das reações abaixo, relativas à preparação de $KrF_{2(s)}$, é termodinamicamente favorável ?

a) $Kr_{(g)} + F_{2(g)} \rightarrow KrF_{2(s)}$;

$$\Delta H^{\ominus} = 18{,}8\ kJ\ mol^{-1}$$

$$\Delta S^{\ominus} = -254{,}0\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$$

b) $Kr_{(g)} + 2\,F_{(g)} \rightarrow KrF_{2(s)}$; $\Delta H^{\ominus} = -139{,}3\ kJ\ mol^{-1}$

$\Delta S^{\ominus} = -340\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$.

2.44. Utilizando semi-equações e $E^{\ominus}$'s da Tab. A.3, calcule as *fem*'s correspondentes às seguintes semi-equações:

a) $MnO_{2(s)} + 2\,H_2O_{(l)} + 4\,e^- \rightarrow Mn_{(s)} + 4\,OH^-_{(aq)}$

b) $Cu^{2+}_{(aq)} + e^- \rightarrow Cu^{+}_{(aq)}$.

2.45. A determinação da concentração de $Fe^{2+}_{(aq)}$ pode ser feita através de dosagem com dicromato em meio ácido. A equação e o valor de $\Delta E^{\ominus}$ da reação correspondente são os seguintes:

$$Cr_2O^{2-}_{7\,(aq)} + 6\,Fe^{2+}_{(aq)} + 14\,H^{+}_{(aq)} \rightarrow$$
$$\rightarrow 2\,Cr^{3+}_{(aq)} + 6\,Fe^{3+}_{(aq)} + 7\,H_2O_{(l)}; \quad \Delta E^{\ominus} = 0{,}559\ V.$$

a) Calcule a constante de equilíbrio para essa reação a 298 K.

b) Calcule a *fem* da reação quando pH = 3. Considere que, exceto $H^{+}_{(aq)}$, as demais espécies estão nas condições de estado padrão, a 298 K.

2.46. Obtenha a eq. (2.49) através de uma seqüência análoga à utilizada para deduzir a eq. (2.48).

2.47. Calcule K_{ps} de $Hg_2Cl_{2(s)}$. Uma das semi-equações envolvidas está na Tab. A.3. A outra é a seguinte:

$$Hg_2^{2+}{}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow 2\,Hg_{(l)}; \quad E^{\ominus} = 0{,}80\ V.$$

2.48. Uma célula galvânica análoga à da fig. 2.3 foi usada para determinar o pH de uma solução desconhecida, a qual foi colocada no compartimento do eletrodo de hidrogênio. A solução de $Zn^{2+}_{(aq)}$ e a pressão parcial de $H_{2(g)}$ foram mantidas nas condições de estado padrão, a 298 K. A reação da célula é $Zn_{(s)} + 2\,H^{+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$. A *fem* medida foi de 0,645 V.

a) Calcule o pH da solução desconhecida.

b) Calcule a *fem* para uma solução em que $[Zn^{2+}] = 0{,}10$ M e pH = 2,0.

c) Mostre que o valor obtido no item b está de acordo com o princípio de Le Chatelier.

2.49. Através de uma seqüência análoga à utilizada para deduzir a eq. (2.48), obtenha uma expressão para o cálculo de $\Delta E^{\ominus}$ de uma equação, obtida pela soma de duas semi-equações.

2.50. Usando a mesma simbologia das eqs. (2.44), (2.45) e (2.46), deduza a relação entre n_1 e n_2 para que a *fem* de uma semi-reação seja exatamente igual à soma das *fem*'s de duas outras.

2.51. Uma lâmina de zinco, mergulhada numa solução ácida 1 M, produz bolhas de hidrogênio gasoso? E uma lâmina de cobre ?

2.52. Descreva o tipo de corrosão que vai ocorrer se uma tubulação subterrânea de cobre for instalada em contato com uma outra de ferro galvanizado.

2.14 Respostas aos exercícios

2.1. 7+, 6+, 7+, 1−, 4+, 1−, 3+, 1−, 4+, 2+, 4−, 1+, 6+, 0, 2+, 6+, 2+, 3−, $2\frac{1}{2}$+ e 3+, respectivamente. Como se vê, o número de oxidação pode também ser fracionário.

2.2. Apenas **a** e **c**.

2.3.

Semi-eq.	a	b	c	d	e	f
Redutor	Zn(0)	H(0)	H(−II)	Br(−I)	Mn(II)	Mn(II)
Oxidante	H(I)	Cl(0)	Cu(II)	Cl(0)	Mn(IV)	Mn(II)

2.4. C: $6 \times 0 - 6 \times 4 = -24$; O: $12 \times 0 - 12 \times (-2) = +24$. A soma das variações é nula, pois o nº de elétrons que o redutor perde deve ser igual ao nº de elétrons que o oxidante ganha.

2.5. a) $Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,e^-$

$2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow H_{2(g)}$

b) $H_{2(g)} \rightarrow 2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^-$

$Cl_{2(g)} + 2\,e^- \rightarrow 2\,Cl^-_{(aq)}$

c) $2\,Cu^{2+}_{(aq)} + 4\,e^- \rightarrow 2\,Cu_{(s)}$

$2\,H_2O_{(l)} \rightarrow O_{2(g)} + 4\,H^+_{(aq)} + 4\,e^-$

d) $Cl_{2(g)} + 2\,e^- \rightarrow 2\,Cl^-_{(aq)}$

$2\,Br^-_{(aq)} \rightarrow Br_{2(l)} + 2\,e^-$

e) $Mn^{2+}_{(aq)} \rightarrow Mn^{3+}_{(aq)} + e^-$

$MnO_{2(s)} + e^- + 4\,H^+_{(aq)} \rightarrow Mn^{3+}_{(aq)} + 2\,H_2O_{(l)}$

f) $Mn(OH)_{2(s)} + 2\,e^- \rightarrow Mn_{(s)} + 2\,OH^-_{(aq)}$

$Mn(OH)_{2(s)} + 2\,OH^-_{(aq)} \rightarrow MnO_{2(s)} + 2\,e^- + 2\,H_2O_{(l)}$.

2.6. $d < a < b < c$.

2.7. a) $F_{2(g)}$; b) $Zn^{2+}_{(aq)}$; c) $H^+_{(aq)}$;
d) $Al_{(s)}$; e) $Cr^{2+}_{(aq)}$; f) $Au_{(s)}$.

2.8. a) $Al_{(s)} + 3\,Fe^{3+}_{(aq)} \rightarrow Al^{3+}_{(aq)} + 3\,Fe^{2+}_{(aq)}$; $\Delta E^\ominus = 2{,}43\,V$.
b) $Au^+_{(aq)} + Cu^+_{(aq)} \rightarrow Au_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)}$; $\Delta E^\ominus = 1{,}53\,V$.
c) $Al^{3+}_{(aq)} + La_{(s)} \rightarrow Al_{(s)} + La^{3+}_{(aq)}$; $\Delta E^\ominus = 0{,}86\,V$.

2.9. $Cd_{(s)} + NiO_{2(s)} + 2\,H_2O_{(l)} \rightarrow$
$\rightarrow Cd(OH)_{2(s)} + Ni(OH)_2$; $\Delta E^\ominus = 1{,}299\,V$.

2.10. a) 400, 270, 75, 75 e 7 $J\,K^{-1}\,mol^{-1}$, respectivamente.
b) 372,4; 228,9; 90,6; 62,9 e $-12{,}5\,J\,K^{-1}\,mol^{-1}$, respectivamente.

2.11. 0, <0, $\lesssim 0$, $\gg 0$, respectivamente. A última é a reação de explosão da nitroglicerina.

2.12. a) $\Delta G^\ominus = -87\,kJ\,mol^{-1}$: ocorre.
b) $\Delta G^\ominus = +98\,kJ\,mol^{-1}$: não ocorre.
c) $\Delta G^\ominus = -22\,kJ\,mol^{-1}$: ocorre.
d) $\Delta G^\ominus = -1300\,kJ\,mol^{-1}$: ocorre.

Portanto, Cl_2O não pode ser obtido pela reação **b**, porém pode ser obtido pela reação **c**. A reação **d** é utilizada na propulsão de foguetes. Note que ela é enormemente favorável.

2.13. a) $\Delta G^\ominus = -2 \times 96.485 \times 1{,}100 = -213\,kJ\,mol^{-1}$.
b) $\Delta G^\ominus = -3 \times 96.485 \times (-1{,}50) = 434\,kJ\,mol^{-1}$.

2.14. a) Impossível, espontânea, não-espontânea, respectivamente.
b) Espontânea, impossível, não-espontânea, respectivamente.

c) Não-espontânea, espontânea, impossível, respectivamente.

2.15. *Fem* (mínima) = 2,19 V.

2.16. a) $E^\ominus = 0{,}74$ V; b) $E^\ominus = -0{,}337$ V; c) $E^\ominus = -0{,}10$ V.

2.17. a) *Fem* (mínima) = 0,892 V; b) $\Delta G^\ominus = 172\ \text{kJ mol}^{-1}$;
c) $\Delta E^\ominus = 1{,}10$ V.

2.18. $MnO_{2(s)} + 4\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow$
$\rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 2\,H_2O_{(l)}$; $E^\ominus = 0{,}95$ V.
$2\,Cl^-_{(aq)} \rightarrow Cl_{2(g)} + 2\,e^-$; $E^\ominus = -1{,}359$ V.
$\Delta E^\ominus = -0{,}41$ V.

2.19. $K_p = 2{,}79 \times 10^{-5}$.

2.20. $Q = 3{,}6 \times 10^5$. O sistema tende a deslocar-se para a produção de mais amônia.

2.21. Se todas as concentrações forem unitárias (estado padrão), o termo logarítmico se anula e $\Delta E = \Delta E^\ominus$ (*fem* padrão).

2.22. a) $\Delta E^\ominus = 2{,}04$ V.

b) Descarga, pois $\Delta E^\ominus > 0$.

c) Quando a bateria se descarrega, ácido sulfúrico é consumido e água é produzida, diminuindo a densidade da solução.

d) $\Delta E^\ominus = 2{,}15$ V e $\Delta E^\ominus = 1{,}73$ V, respectivamente. No item **a**, para um valor de $[H^+]$ intermediário, corresponde uma *fem* intermediária.

2.24. **a, c e d.**

2.25. a) $\Delta E^\ominus = 0{,}27$ V; b) $\Delta E = 0{,}27 + 0{,}0591\ \text{pH}$; c) pH = 5,0.

2.26. $E = -0{,}414$ V e $E = -0{,}828$ V, respectivamente.

2.27. $E = -0{,}815$ V e $E = -0{,}402$ V, respectivamente.

2.28. $[Ag^+] = [Cl^-] = 1{,}3 \times 10^{-5}$ M.

2.29. $K_{ps} = 1{,}6 \times 10^{-5}$.

2.30. $K = 2{,}3 \times 10^2$. ~ 341

2.31. a) Básico.

b) A redução do oxigênio.

c) Respectivamente, $E^\ominus = -0{,}828$ V e $E^\ominus = 0{,}402$ V (*fem*'s de redução).

d) Água.

e) $\Delta S^\ominus$ não favorece, pois diminui o número de moles de substâncias gasosas ($1\frac{1}{2}$ moles de reagentes gasosos formam água líquida). Contrastando com $\Delta S^\ominus$, $\Delta H^\ominus$ é favorável, pois reações de combustão são exotérmicas.

f) $\Delta G^\ominus = -237{,}4$ kJ mol^{-1} e $K = 4{,}2 \times 10^{41}$.

g) Predomina o entálpico, pois $\Delta G^\ominus < 0$.

2.32. a) $Al_{(s)} \rightarrow Al^{3+}_{(aq)} + 3\,e^-$.

b) É o eletrodo do amálgama de mercúrio e prata, cuja *fem* é igual a 2,51 V. A reação é a seguinte: $2\,Al_{(s)} + 3\,Hg_2^{2+}{}_{(aq)} \rightarrow 2\,Al^{3+}_{(aq)} + 6\,Hg$(liga com prata).

2.33. Apenas **a** e **e**.

2.34. Semi-reação **a**: oxidantes: O(0) e Cu(II); redutor: S(–II);
semi-reação **e**: oxidante: Ag(I); redutor: Fe(II).

2.35. Tanto $\Delta H^\ominus$ quanto $\Delta S^\ominus$ são desfavoráveis para a primeira reação. Para a segunda, $\Delta S^\ominus$ deve ser próximo de zero e $\Delta H^\ominus$ é negativo, do que deve resultar $\Delta G^\ominus < 0$. De fato, a reação **b** foi usada para a síntese de XeO_3.

2.36. A reação é espontânea, pois $\Delta E^\ominus = 0{,}29$ V. (Entretanto, a decomposição do permanganato é lenta, devido a razões cinéticas).

2.37. **d < b < c < a .**

2.38. a) $Mn^{3+}_{(aq)}$; b) $Au^{+}_{(aq)}$; c) $Br^{-}_{(aq)}$; d) $Cu^{+}_{(aq)}$.

2.39. a) $CH_2O_{(aq)} + 2\,NO_3^-{}_{(aq)} + 2\,H^+_{(aq)} \rightarrow$

$$\rightarrow CO_{2(g)} + 2\,HNO_{2(aq)} + H_2O_{(l)}$$

b) $\Delta G^\ominus = -409{,}2$ kJ mol^{-1}; logo, é espontânea.

2.40. a) $Zn_{(s)} + 2\,Cr^{3+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,Cr^{2+}_{(aq)}$; $\Delta E^\ominus = 0{,}35$ V.

b) $Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + 6\,Hg_{(l)} + 6\,Cl^-_{(aq)} + 14\,H^+_{(aq)} \rightarrow$
$\rightarrow 2\,Cr^{3+}_{(aq)} + 3\,Hg_2Cl_{2(s)} + 7\,H_2O_{(l)}$; $\Delta E^\ominus = 1{,}06\,V$.

c) $MnO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2\,Ag_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow$
$\rightarrow MnO_{2(s)} + Ag_2O_{(s)} + 2\,OH^-_{(aq)}$; $\Delta E^\ominus = 0{,}26\,V$.

2.41. Anodo: oxidações

$Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,e^-$

$2\,Hg_{(l)} + 2\,Cl^-_{(aq)} \rightarrow Hg_2Cl_{2(s)} + 2\,e^-$

$2\,Ag_{(s)} + 2\,OH^-_{(aq)} \rightarrow Ag_2O_{(s)} + H_2O_{(l)} + 2\,e^-$.

Catodo: reduções

$Cr^{3+}_{(aq)} + e^- \rightarrow Cr^{2+}_{(aq)}$

$Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + 14\,H^+_{(aq)} + 6\,e^- \rightarrow 2\,Cr^{3+}_{(aq)} + 7\,H_2O_{(l)}$

$MnO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2\,H_2O_{(l)} + 2\,e^- \rightarrow MnO_{2(s)} + 4\,OH^-_{(aq)}$.

2.42. a) $4\,NH_{3(aq)} + 5\,O_{2(g)} \rightarrow 4\,NO_{(g)} + 6\,H_2O_{(l)}$; $\Delta E^\ominus = 0{,}16\,V$.

b) $\Delta G^\ominus = -308{,}8\,V$; portanto, é espontânea.

2.43. Para $T = 298\,K$, a) $\Delta G^\ominus = 94{,}5\,kJ\,mol^{-1}$

b) $\Delta G^\ominus = -38\,kJ\,mol^{-1}$.

Portanto, só a segunda reação é termodinamicamente favorável. Na verdade, ela já foi usada com êxito para preparar KrF_2.

2.44. a) $E^\ominus = -0{,}80\,V$; b) $E^\ominus = 0{,}153\,V$.

2.45. a) $K = 5{,}64 \times 10^{56}$; b) $\Delta E = 0{,}145\,V$.

2.47. $K_{ps} = 1{,}16 \times 10^{-18}$.

2.48. a) pH = 2,0; b) $\Delta E = 0{,}674\,V$; c) Sim, pois a *fem* aumentou quando foi diminuída a concentração de Zn^{2+}, que é um dos produtos. O pH permaneceu constante.

2.51. Zinco: sim, pois $\Delta E^\ominus = 0{,}763\,V$ para a reação $Zn_{(s)} + 2\,H^+_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$.

Cobre: não, pois tanto a reação de oxidação do cobre por $H^+_{(aq)}$ para formar $Cu^+_{(aq)}$ quanto para formar $Cu^{2+}_{(aq)}$ têm $\Delta E^\ominus < 0$.

2.52. O zinco, sendo mais reativo, oferece proteção catódica tanto ao ferro como ao cobre. Ele sofrerá oxidação superficial.

3

ELETROQUÍMICA II: DIAGRAMAS DE LATIMER E DE FROST

No estudo da química de redox de um determinado elemento, as *fem*'s entre espécies com diferentes estados de oxidação são de importância fundamental. Para obtê-las, pode-se consultar, é claro, uma tabela. Isso, porém, pode não ser prático e dificultar uma visão de conjunto, pois as várias espécies encontram-se espalhadas pela tabela. Ademais, freqüentemente são necessários apenas os valores de $E^{\ominus}$, não interessando as semi-equações.

Esses inconvenientes podem ser superados, por exemplo, com os diagramas de Latimer e de Frost, que fornecem *fem*'s de redução entre espécies de elementos individuais, nos diversos estados de oxidação. Os diagramas são compactos e dão uma idéia global da química de redox de cada elemento.

Além disso, como mostraremos em breve, pode-se decidir, por simples inspeção, sobre a espontaneidade das reações de redox em geral e, de modo particular, sobre a espontaneidade das reações de *desproporcionamento*.[1]

Vimos no capítulo anterior que as *fem*'s de redox muitas vezes dependem do pH do meio. Assim, da mesma forma do que ocorre com as tabelas, os diagramas de Latimer e de Frost normalmente são encontrados para solução ácida padrão ($[H^+] = 1$ M, pH = 0) e para solução básica padrão ($[OH^-] = 1$ M, pH = 14). Começaremos estudando os diagramas de Latimer.

1. Essas serão definidas e estudadas na Seção 3.5.

3.1 Diagramas de Latimer: características gerais

Para um dado elemento, um diagrama de Latimer relaciona as *fem*'s padrão de *redução* entre espécies em diferentes estados de oxidação. As Tabs. 3.1 (meio ácido) e 3.2 (meio básico) apresentam os diagramas de Latimer para alguns elementos.

Em cada estado de oxidação, a espécie relacionada é a mais estável no meio considerado. Por exemplo, podemos notar nos diagramas do bromo que, da direita para a esquerda, os números de oxidação desse elemento são, respectivamente, 7+, 5+, 1+, 0 e 1−. Bromo (III), devido à sua grande instabilidade, não está presente nos diagramas.

A informação mais óbvia que esses diagramas fornecem é a *fem* de redução de cada espécie à espécie vizinha, imediatamente à esquerda da espécie considerada, de acordo com a indicação da seta. Por exemplo, para a redução de Br_2 a Br^-, $E^\ominus = 1{,}07$ V e, para a redução de HOBr a Br_2, $E^\ominus = 1{,}59$ V.

Naturalmente, para obtermos as *fem'* s de oxidação, basta *trocar os sinais* presentes no diagrama. Assim, $E^\ominus$ para a oxidação de BrO_3^- a BrO_4^-, em meio básico, é igual a − 0,99 V.

Observando o diagrama do bromo em *meio ácido*, notamos que bromo (I) aparece como HOBr (*espécie molecular* ou *associada*), ao passo que os números de oxidação 5+ e 7+, ocorrem com BrO_3^- e BrO_4^-, respectivamente *(espécies iônicas* ou *dissociadas*). Qual seria a razão?

Para respondermos, consideremos a dissociação de HOBr em meio aquoso:

$$HOBr_{(aq)} = H^+_{(aq)} + BrO^-_{(aq)}; \qquad K = 3{,}4 \times 10^{-8}. \quad (3.1)$$

A dissociação é muito pequena porque HOBr (ou HBrO) é um ácido *fraco*. Conforme pode ser previsto pelo princípio de Le Chatelier, sua dissociação em *meio ácido* será ainda menor. Portanto, a espécie predominante em pH zero é HOBr. O contrário ocorre com os ácidos $HBrO_3$ e $HBrO_4$: são muito fortes e, mesmo quando pH = 0, encontram-se extensamente dissociados.

Assim, a consulta aos diagramas de Latimer permite identificar ácidos fortes e fracos. Na verdade, a presença, em um diagrama, de um ácido na forma *associada* indica simultaneamente que o ácido é fraco e que se trata de um diagrama para meio ácido. Isto porque, em meio básico, mesmo ácidos fracos se dissociam:

$$HOBr_{(aq)} + OH^-_{(aq)} = BrO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}. \quad (3.2)$$

Tabela 3.1 Diagramas de Latimer em meio ácido - [H^+] = 1,0 M

Nitrogênio

$$NH_4^+ \xleftarrow{1,28} N_2H_5^+ \xleftarrow{1,41} NH_3OH^+ \xleftarrow{-1,87} N_2 \xleftarrow{1,77} N_2O \xleftarrow{1,59} NO \xleftarrow{1,00} HNO_2 \xleftarrow{1,07} N_2O_4 \xleftarrow{0,79} NO_3^-$$

Cloro

$$Cl^- \xleftarrow{1,36} Cl_2 \xleftarrow{1,63} HOCl \xleftarrow{1,64} HClO_2 \xleftarrow{1,21} ClO_3^- \xleftarrow{1,19} ClO_4^-$$

Bromo

$$Br^- \xleftarrow{1,07} Br_2 \xleftarrow{1,59} HOBr \xleftarrow{1,49} BrO_3^- \xleftarrow{1,82} BrO_4^-$$

Iodo

$$I^- \xleftarrow{0,536} I_2 \xleftarrow{1,45} HOI \xleftarrow{1,14} IO_3^- \xleftarrow{1,7} H_5IO_6$$

$$I_2 \xleftarrow{1,06} ICl_2^- \xleftarrow{1,23} IO_3^-$$

Cromo

$$Cr \xleftarrow{-0,91} Cr^{2+} \xleftarrow{-0,41} Cr^{3+} \xleftarrow{1,33} Cr_2O_7^{2-}$$

Manganês

$$Mn \xleftarrow{-1,20} Mn^{2+} \xleftarrow{1,5} Mn^{3+} \xleftarrow{1,0} MnO_2 \xleftarrow{2,26} MnO_4^{2-} \xleftarrow{0,56} MnO_4^-$$

Ferro

$$Fe \xleftarrow{-0,44} Fe^{2+} \xleftarrow{0,77} Fe^{3+} \xleftarrow{2,20} FeO_4^{2-}$$

Oxigênio

$$H_2O \xleftarrow{1,77} H_2O_2 \xleftarrow{0,68} O_2$$

$$H_2O \xleftarrow{1,23} O_2$$

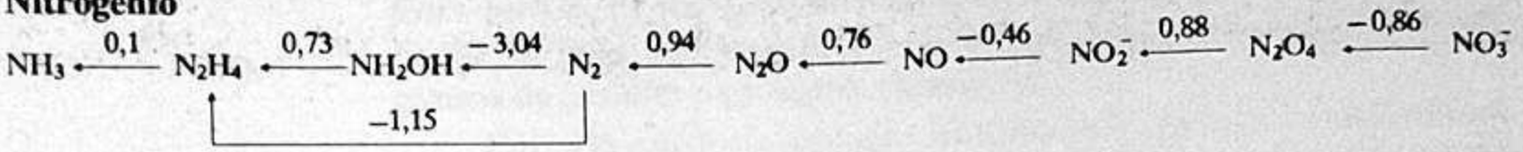
Enxofre

$$H_2S \xleftarrow{0,14} S \xleftarrow{0,50} S_2O_3^{2-} \xleftarrow{0,08} S_4O_6^{2-} \xleftarrow{0,51} SO_2 \xleftarrow{0,57} S_2O_6^{2-} \xleftarrow{-0,22} SO_4^{2-}$$

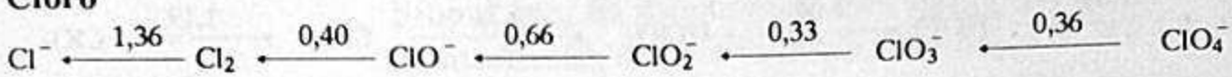
$$S_2O_3^{2-} \xleftarrow{0,08} H_2S_2O_4 \xleftarrow{-0,08} SO_2$$

Tabela 3.2 Diagramas de Latimer em meio básico - [OH^-] = 1,0 M

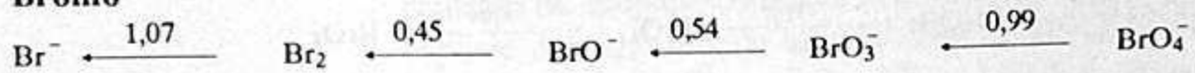
Nitrogênio



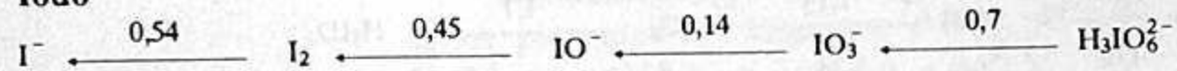
Cloro



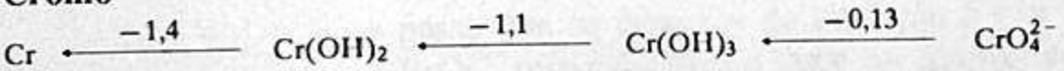
Bromo



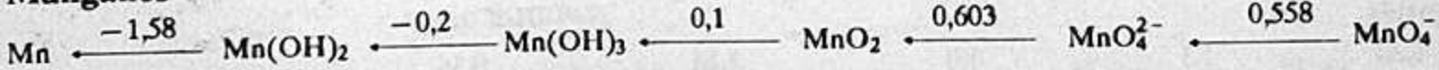
Iodo



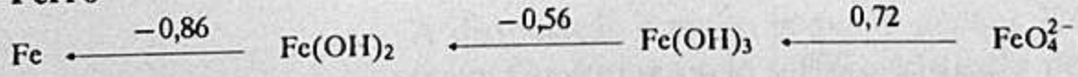
Cromo



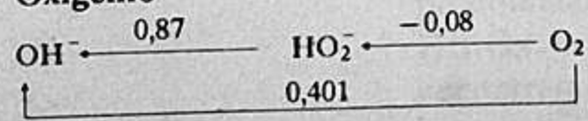
Manganês



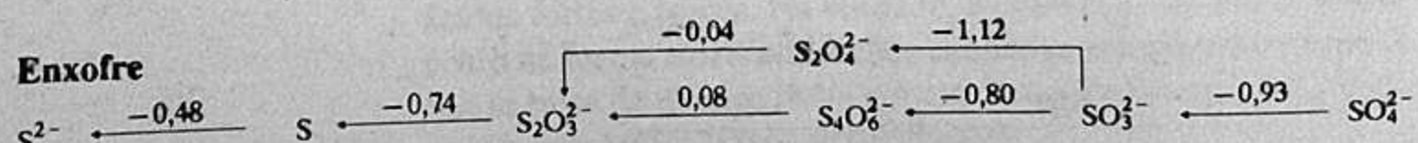
Ferro



Oxigênio



Enxofre



Exercício 3.1

Explique por que, em diagramas de Latimer para meio básico, cloro (I) aparece como ClO^- e nitrogênio (III) como NO_2^-, ao passo que, em meio ácido, eles aparecem como HClO e HNO_2.

Exercício 3.2

Consultando os diagramas de Latimer, indique se são fortes ou fracos os seguintes ácidos: HNO_2, HNO_3, $HClO_2$, $HClO_4$, H_5IO_6, H_2MnO_4, H_2FeO_4 e H_2SO_4.

As mesmas considerações que fizemos para os ácidos prevalecem, *mutatis mutandis*, para as bases. Assim, em *meio básico*, uma *base fraca* encontra-se na forma *associada*. A presença de $Fe(OH)_2$ em um diagrama para o ferro, por exemplo, indica que o meio é básico e que a base é fraca. Em meio ácido, esse hidróxido se dissolveria, formando o íon $Fe^{2+}_{(aq)}$:

$$Fe(OH)_{2(s)} + 2\,H^+_{(aq)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2\,H_2O_{(l)}. \qquad (3.3)$$

Os diagramas de Latimer permitem, portanto, que se identifiquem quais ácidos e bases são fortes ou fracos. Por outro lado, a presença de espécies *associadas* permite que se saiba a qual meio um determinado diagrama se refere.

Exercício 3.3

Considere as seguintes espécies: $FeO_4^{2-}{}_{(aq)}$, $Fe^{3+}_{(aq)}$, $Fe(OH)_{3(s)}$, $Mn^{2+}_{(aq)}$, $MnO_4^-{}_{(aq)}$, $N_{2(aq)}$, $NO_3^-{}_{(aq)}$, $BrO^-_{(aq)}$, $BrO_3^-{}_{(aq)}$, $HOBr_{(aq)}$, $H_2S_{(g)}$ e $S^{2-}_{(aq)}$.

Indique se cada uma delas pode existir:

. em meio padrão ácido, porém não em meio padrão básico;

. em meio padrão básico, porém não em meio padrão ácido;

. em ambos os meios.

3.2 Como escrever e balancear semi-equações e equações de redox

Discussões de processos químicos podem muitas vezes ser feitas sem explicitar as equações correspondentes. Há, porém, inúmeras si-

tuações em que necessitamos delas. As tabelas de *fem*'s de redox contêm as semi-equações balanceadas, mas isso não acontece com os diagramas de Latimer (nem com os de Frost). Vejamos, então, como escrevê-las.

A seqüência abaixo mostra as etapas a serem seguidas. Tomaremos, como exemplo, a semi-equação de redução de HOBr a Br_2.

a) Iniciar a semi-equação escrevendo as formas oxidada e reduzida do elemento em foco; balancear o número de átomos desse elemento.

[$2\,HOBr_{(aq)} \rightarrow Br_{2(l)}$]

b) Verificar qual é a variação de seu número de oxidação:

$1+ \rightarrow 0$ $\Rightarrow$ variação de 1 unidade

c) Escrever, na equação, o número conveniente de elétrons (nº de elétrons = variação do nº de oxidação × nº de átomos); esses elétrons serão, é claro, escritos à esquerda para uma redução; à direita, para uma oxidação.

[$2\,HOBr_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow Br_{2(l)}$]

d) Balancear a carga elétrica total nos dois lados da equação; para isso, adicionar, no lado conveniente, H^+ se se tratar de meio ácido; OH^-, se o meio for básico.

[$2\,HOBr_{(aq)} + 2\,e^- + 2\,H^+_{(aq)} \rightarrow Br_{2(l)}$]

e) Balancear os átomos de hidrogênio e os de oxigênio; para isso, adicionar, no lado conveniente, tantas moléculas de água quantas forem necessárias.

[$2\,HOBr_{(aq)} + 2\,e^- + 2\,H^+_{(aq)} \rightarrow Br_{2(l)} + 2\,H_2O_{(l)}$]

f) Conferir o balanceamento de cada átomo.

Exercício 3.4

Escreva semi-equações balanceadas para as seguintes transformações em meio ácido:

a) $FeO_4^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow Fe^{3+}{}_{(aq)}$

b) $MnO_{2(s)} \rightarrow Mn^{2+}{}_{(aq)}$

c) $N_{2(g)} \rightarrow NO_3^-{}_{(aq)}$

d) $BrO_3^-{}_{(aq)} \rightarrow HOBr_{(aq)}$

e) $H_2S_{(g)} \rightarrow S_{(s)}$.

Utilizaremos agora a mesma seqüência de etapas para obter a semi-equação balanceada para a transformação $MnO_{2(s)} \rightarrow MnO_4^{2-}{}_{(aq)}$, realizada em meio básico:

a) $MnO_{2(s)} \rightarrow MnO_4^{2-}{}_{(aq)}$

b) $4+ \rightarrow 6+ \Rightarrow$ variação de 2 unidades

c) $MnO_{2(s)} \rightarrow MnO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2\,e^-$

d) $MnO_{2(s)} + 4\,OH^-{}_{(aq)} \rightarrow MnO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2\,e^-$

e) $MnO_{2(s)} + 4\,OH^-{}_{(aq)} \rightarrow MnO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2\,e^- + 2\,H_2O_{(l)}$.

Exercício 3.5

Escreva semi-equações balanceadas para as seguintes transformações em meio básico:

a) $FeO_4^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow Fe(OH)_{3(s)}$

b) $MnO_4^-{}_{(aq)} \rightarrow Mn_{(s)}$

c) $N_{2(g)} \rightarrow NO_3^-{}_{(aq)}$

d) $BrO_3^-{}_{(aq)} \rightarrow BrO^-{}_{(aq)}$

e) $S^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow S_{(s)}$.

Como vimos no Capítulo anterior, para se obter uma *equação*, dispondo-se das semi-equações, faz-se a soma dessas de tal forma a haver *eliminação* dos elétrons.

Exercício 3.6

Adicione, de modo a obter equações balanceadas, as seguintes semi-equações:

a) Semi-equações **d** e **e** do Exercício 3.4.

b) Semi-equações **a** e **c** do Exercício 3.5.

c) Semi-equações **b** e **e** do Exercício 3.5.

Naturalmente, pode-se escrever a equação da reação de redox sem fazer uso das semi-equações. O coeficiente estequiométrico do oxidante será a variação de número de oxidação do redutor e vice-versa. Se houver mais de um átomo de oxidante e/ou redutor presentes numa dada espécie, isso deverá ser levado em conta. Moléculas de água e íons OH^- ou H^+ podem ser necessários para o acerto de oxigênio e hidrogênio e da carga elétrica.

Consideremos a redução de $Fe_2O_{3(s)}$ por monóxido de carbono, que ocorre nos altos-fornos, na fabricação do aço. A equação não-balanceada é a seguinte:

$$Fe_2O_{3(s)} + CO_{(g)} \rightarrow Fe_{(l)} + CO_{2(g)}. \quad (3.4)$$

Cada átomo de ferro sofre redução de 3+ para zero, numa variação de 3 unidades; como são 2 átomos, a variação total é de 6, que será o coeficiente de $CO_{(g)}$. O carbono se oxida de 2+ para 4+, variação de 2 unidades. O coeficiente de $Fe_2O_{3(s)}$ é, então, igual a 2:

$$2\,Fe_2O_{3(s)} + 6\,CO_{(g)} \rightarrow 4\,Fe_{(l)} + 6\,CO_{2(g)}. \quad (3.5)$$

Todos os coeficientes da eq. (3.5) são múltiplos de 2, o que permite sua simplificação, levando à seguinte equação balanceada:

$$Fe_2O_{3(s)} + 3\,CO_{(g)} \rightarrow 2\,Fe_{(l)} + 3\,CO_{2(g)}. \quad (3.6)$$

Em muitos casos, é mais rápido escrever diretamente a equação total. Havendo dificuldade ou desejando-se chamar a atenção para as semi-reações, recorre-se ao método de adição de semi-equações.

Exercício 3.7

Sem utilizar semi-equações, escreva equações balanceadas para as seguintes reações:

a) Obtenção de cloro molecular pela oxidação de cloreto por dióxido de manganês, em meio ácido; Mn(IV) é reduzido a Mn(II).

b) Oxidação de $Cr(OH)_{3(s)}$ a cromato, efetuada por $H_2O_{2(aq)}$, em meio básico.

c) Transformação de $NO_{2(g)}$ em $NO_{3(aq)}^-$ + $NO_{(g)}$, que ocorre na fabricação do ácido nítrico.

3.3 Alguns usos dos diagramas de Latimer

Um diagrama de Latimer permite que se tenha uma rápida idéia de conjunto sobre a viabilidade das *semi*-reações de redox de um dado elemento. Por exemplo, todas as *semi*-reações de redução de espécies envolvendo o bromo, tanto em meio ácido quanto básico, são termodinamicamente favoráveis, uma vez que todos os $E^{\ominus}$'s são positivos. Isso indica que todas as espécies desse elemento, em solução aquosa, são *oxidantes* (exceto, naturalmente, o íon Br^-).

É também fácil comparar as *fem*'s de redox das diferentes espécies. Por exemplo, em meio ácido, as *fem*'s de redução de BrO_4^- a BrO_3^- (1,82V) e de BrO_3^- a HOBr (1,49 V) mostram que BrO_4^- é um *oxidante* melhor do que BrO_3^-, pois a *fem* de sua redução é mais elevada.

Exercício 3.8

a) Com relação à redução a espécies *vizinhas*, indique, para cada par abaixo, qual é o melhor *oxidante*:

. ClO_4^- ou BrO_4^-

. Cr^{3+} ou Cr^{2+}

. IO^- ou BrO^-.

b) Com relação à oxidação para o número de oxidação 0, indique, para cada par abaixo, qual é o melhor *redutor*:

. Br^- ou I^-

. N_2H_4 ou NH_2OH

. H_2O ou H_2O_2.

Se bem que os diagramas de Latimer, em geral, forneçam apenas as *fem*'s de redução de espécies com números de oxidação consecutivos, nada impede que outras *fem*'s sejam calculadas e acrescentadas aos diagramas, como fizemos para a redução de N_2 a N_2H_4 em meio básico. Uma única preocupação é a de não sobrecarregar em demasiado os diagramas!

Propõe-se, pois, a questão de como efetuar esses cálculos. O procedimento é aquele que vimos na Seção 2.9, sobre como obter a *fem* de uma semi-reação a partir das *fem*'s de outras semi-reações.

Assim, para a redução de N_2 a N_2H_4, devemos: (a) escrever as semi-equações de redução de N_2 a NH_2OH e de NH_2OH a N_2H_4, (b) somá-las e (c) calcular a *fem* da semi-equação resultante pela regra da média aritmética ponderada, eq. (2.48).

$$\text{a) } N_{2(g)} + 2\,e^- + 4\,H_2O_{(l)} \rightarrow 2\,NH_2OH_{(aq)} + 2\,OH^-_{(aq)}; \quad E_1^\circ = -3{,}04\ V \quad (3.7)$$

$$2\,NH_2OH_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow N_2H_{4(aq)} + 2\,OH^-_{(aq)}; \quad E_2^\circ = 0{,}73\ V \quad (3.8)$$

$$\text{b) } N_{2(g)} + 4\,e^- + 4\,H_2O_{(l)} \rightarrow N_2H_{4(aq)} + 4\,OH^-_{(aq)}; \quad E_3^\circ = ? \quad (3.9)$$

$$\text{c) } E_3^\ominus = \frac{n_1 E_1^\ominus + n_2 E_2^\ominus}{n_1 + n_2} = \frac{2 \times (-3{,}04) + 2 \times 0{,}73}{2 + 2} = -1{,}15 \text{ V}$$

O valor obtido, $-1{,}15$ V, é exatamente aquele que se encontra no diagrama do nitrogênio na Tab. 3.2.

Exercício 3.9

a) Calcule as *fem*'s de *redução* de $MnO_{4\,(aq)}^-$ a $Mn_{(aq)}^{2+}$ e de $O_{2(g)}$ a $H_2O_{(l)}$ (meio ácido).

b) Calcule as *fem*'s de *oxidação* de $Cr_{(s)}$ a $CrO_{4\,(aq)}^{2-}$ e de $OH^-_{(aq)}$ a $O_{2(g)}$ (meio básico).

Os diagramas de Latimer permitem também que se decida rapidamente sobre a espontaneidade de uma reação. Suponhamos que se deseje saber se peróxido de hidrogênio é capaz de oxidar espontaneamente o íon brometo a bromo elementar, em meio ácido. Os trechos pertinentes dos diagramas de Latimer são os seguintes:

$$Br^- \xleftarrow{1{,}07} Br_2 \qquad H_2O \xleftarrow{1{,}77} H_2O_2 \,.$$

Sabemos que reações espontâneas têm $\Delta E^\ominus > 0$. Está claro, portanto, que a oxidação de Br^- será espontânea, uma vez que a *fem* correspondente é maior do que zero:

$$\Delta E^\ominus = 1{,}77 + (-1{,}07) = 0{,}70 \text{ V}.$$

Observemos que, para obtermos a *fem* de *oxidação* de Br^- a Br_2, trocamos o sinal da *fem* de redução dada no diagrama.

Exercício 3.10

Por inspeção dos diagramas de Latimer, indique se as reações esquematizadas a seguir são espontâneas. Naturalmente, o meio em que elas se processam deverá ser previamente identificado.

a) $MnO_{2(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow MnO_{4\,(aq)}^{2-} + O_{2(g)}$

b) $Fe_{(aq)}^{2+} + H_2O_{2(aq)} \rightarrow Fe_{(aq)}^{3+} + H_2O_{(l)}$

c) $Fe(OH)_{3(s)} + Cl_{2(g)} \rightarrow FeO_{4\,(aq)}^{2-} + Cl^-_{(aq)}$

d) $Cl_{2(aq)} \rightarrow Cl^-_{(aq)} + ClO^-_{(aq)}$

e) $H_2O_{2(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$

f) $IO^-_{(aq)} \rightarrow I_{2(s)} + IO_{3(aq)}^-$.

Uma última observação antes de passarmos aos diagramas de Frost. Podemos notar que algumas *fem*'s de redox são idênticas em meios ácido e básico, como, por exemplo, para a redução de Cl_2 a Cl^-.

Ora, de acordo com o que estudamos na Seção 2.10, as *fem*'s de eletrodo são independentes do pH do meio se as respectivas semi-equações *não* contiverem as espécies H^+ ou OH^-, o que obviamente é o caso para a redução de Cl_2 a Cl^-.

Contudo, vale a pena notar que, em meio ácido, também a semi-equação de redução de Fe(II) a Fe(0), por exemplo, não contém a espécie H^+ (nem, certamente, OH^-). Entretanto, as *fem*'s dessa redução em meios ácido e básico são diferentes, pois, em meio ácido, a espécie predominante de Fe(II) é Fe^{2+}, ao passo que predomina $Fe(OH)_2$ em meio básico. Na verdade, a semi-equação de redução em meio básico *contém* OH^-:

$$Fe(OH)_{2(s)} + 2\,e^- \rightarrow Fe_{(s)} + 2\,OH^-_{(aq)}.$$

3.4 Diagramas de Frost: características gerais

Um diagrama de Frost representa *graficamente* as *fem*'s padrão de redox de um dado elemento, em seus diferentes estados de oxidação. À semelhança dos diagramas de Latimer, para cada número de oxidação, é listada a espécie predominante no meio considerado (ácido, pH = 0, ou básico, pH = 14).

O fato de a representação ser *gráfica* confere aos diagramas de Frost algumas vantagens notáveis, tais como:

– fornecer as *fem*'s de redox entre *qualquer* par de espécies consideradas de um dado elemento (não apenas entre espécies de número de oxidação consecutivos);

– visualizar claramente as diferenças de reatividade das várias espécies, em meios ácido e básico, através da superposição dos respectivos diagramas;

– facultar, por simples inspeção, decidir sobre a espontaneidade de *qualquer* reação de desproporcionamento ou contrária de desproporcionamento que envolvam espécies de um dado elemento (não apenas entre espécies de número de oxidação consecutivos).

Para que possamos discutir as aplicações dos diagramas de Frost, vejamos, em primeiro lugar, como eles são construídos e como fazemos a leitura dos valores das *fem*'s.

Um diagrama consiste numa série de pontos – cada um representando uma espécie – unidos por linhas retas. A *inclinação* da linha que une dois pontos *quaisquer* no diagrama dá a *fem* de redução da semi-reação envolvendo as duas espécies consideradas.

A fig. 3.1 é um diagrama de Frost para espécies nitrogenadas, em meio ácido.[2] As ordenadas estão dadas em $E^\ominus \times$ *nº de oxidação* e as abscissas, em *nº de oxidação*. Assim, as *inclinações* serão, de fato, $E^\ominus$'s e são medidas em volts.

Observemos que, na prática, limitamo-nos a unir com linhas os pontos representativos de espécies com números de oxidação consecutivos; assim, não sobrecarregamos o diagrama. Para semi-reações que envolvam espécies com números de oxidação não-consecutivos, outras linhas podem ser traçadas ou imaginadas.

Consideremos, por exemplo, as espécies HNO_2 e N_2. A inclinação da linha ligando-lhes os pontos correspondentes dá $E^\ominus$ da semi-reação de redução do nitrogênio de 3+ para zero, em meio ácido:

$$2\,HNO_{2(aq)} + 6e^- + 6\,H^+_{(aq)} \rightarrow N_{2(aq)} + 4\,H_2O_{(l)}; \qquad E^\ominus \approx 1{,}5\ V.$$

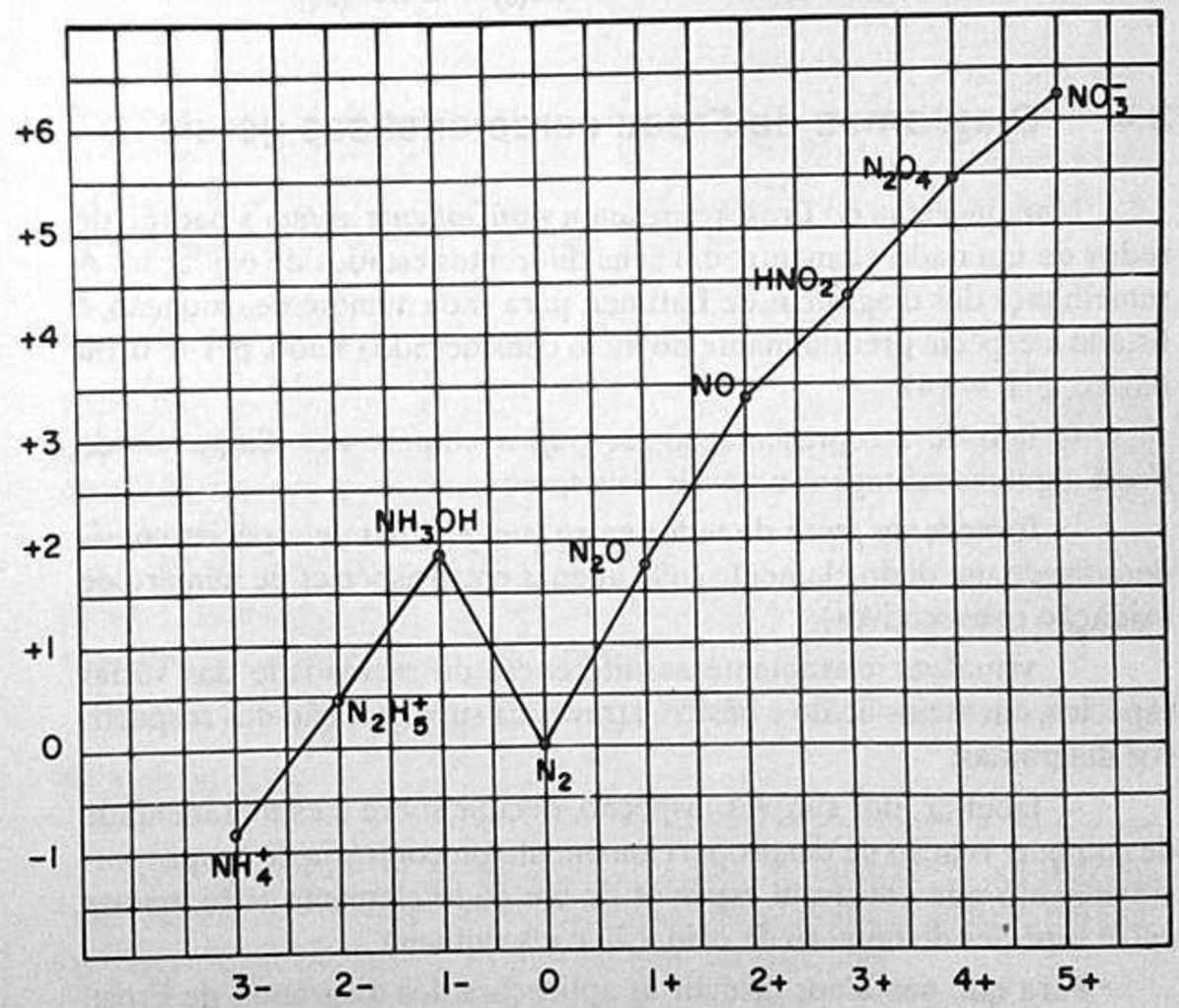


Figura 3.1. Diagrama de Frost para espécies nitrogenadas em meio ácido.

2. Semelhantemente ao que vimos com os diagramas de Latimer, o meio a que se refere um determinado diagrama pode ser inferido pelas espécies nele representadas.

O valor da inclinação, 1,5 V, foi obtido dividindo-se a diferença de ordenadas entre HNO_2 e N_2 pela respectiva diferença entre as abscissas. Já que a escala da figura é, aproximadamente, 1 cm para 1

volt e também 1 cm para a diferença de 1 unidade no número de oxidação, tivemos:

$$E^{\ominus} \approx \frac{4,5 - 0}{3 - 0} = 1,5\ \text{V}.$$

Para a redução de N_2 a NH_3OH^+, $E^{\ominus} \approx \dfrac{0 - 1,9}{0 - (-1)} = -1,9\ \text{V}.$

Acreditamos valer a pena insistir que, considerando serem os diagramas *construídos* com *fem*'s de *redução*, as *fem*'s que vierem a ser calculadas diretamente das inclinações serão forçosamente de *redução*. Para *fem*'s de oxidação, basta, é claro, trocar o sinal de $E^{\ominus}$ (de redução) obtido. Assim, para a oxidação $N_2H_5^+ \rightarrow N_2$,

$$E^{\ominus} \approx -\frac{0 - 0,5}{0 - (-2)} = -(-0,25) = 0,25\ \text{V}.$$

Exercício 3.11

Através da fig. 3.1, determine as *fem*'s para as transformações de NH_3OH^+ em NH_4^+ e em N_2. Compare os resultados com os valores que podem ser obtidos do diagrama de Latimer.

Nesse ponto, devem estar aparentes uma vantagem e uma desvantagem dos diagramas de Frost ante os de Latimer. De um lado, os diagramas de Frost fornecem *diretamente* a *fem* de redox entre duas espécies quaisquer consideradas, enquanto os de Latimer, na maioria dos casos, apresentam $E^{\ominus}$s apenas para espécies consecutivas. Por outro lado, sendo aqueles representações gráficas, os valores numéricos obtidos são ordinariamente menos precisos.

A fig. 3.2 mostra os diagramas de Frost para espécies nitrogenadas, em meios ácido e básico. A comparação entre os diagramas nos dois meios permite-nos visualizar claramente as diferenças de reatividade das várias espécies nas duas condições. Por exemplo, com relação à redução a NO, o íon nitrato é bom oxidante apenas em meio ácido.

Exercício 3.12

a) Em que meio N(−I) é melhor agente redutor? E agente oxidante, em que meio é melhor?

b) Em que meio é mais fácil obter N(III) a partir de N(II)?

c) Em que meio N_2 é um bom oxidante? E um bom redutor?

d) Em que meio N_2O é mais facilmente oxidado?

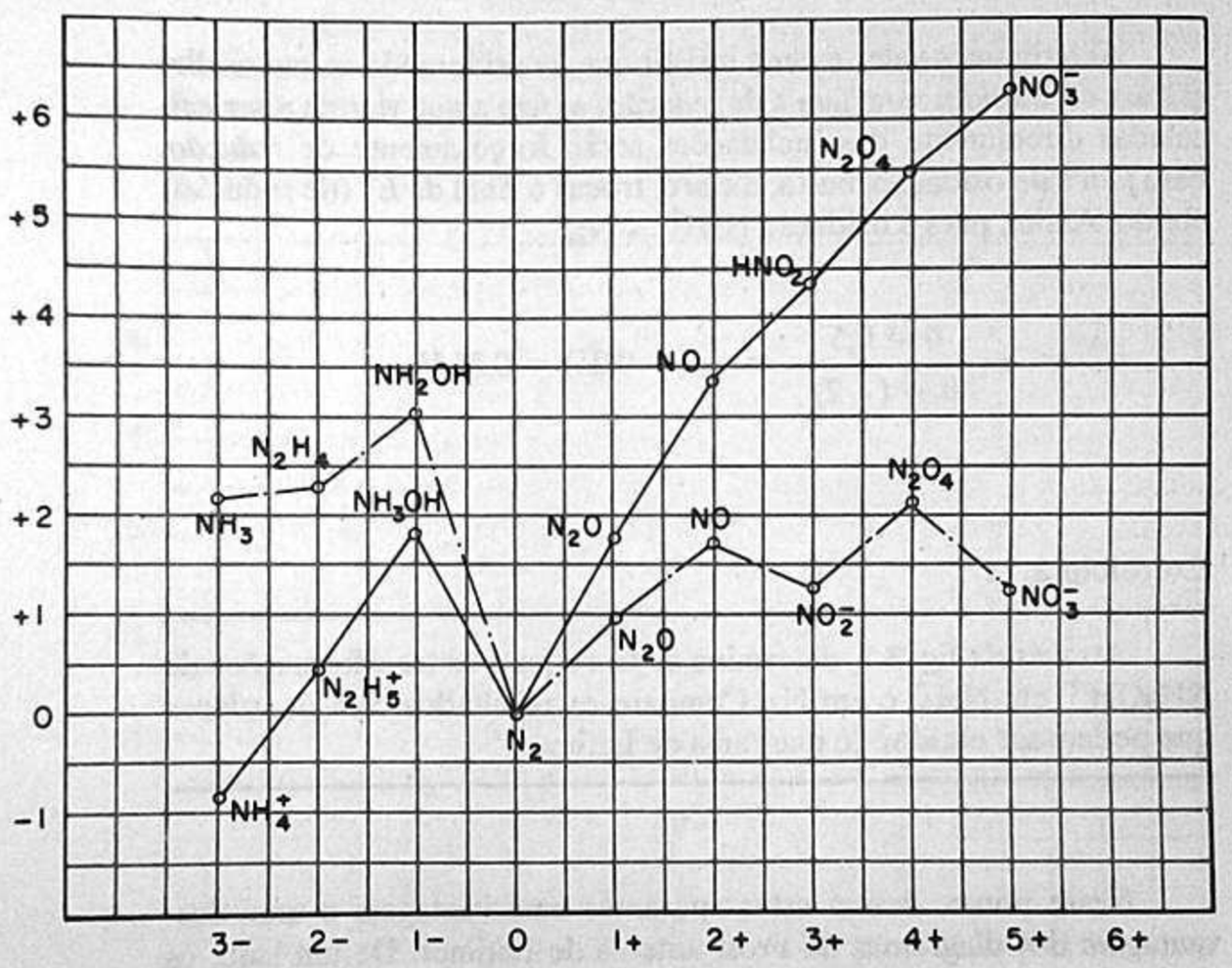


Figura 3.2. Diagramas de Frost para espécies nitrogenadas em meios ácido e básico.

3.5 Espontaneidade de reações de desproporcionamento

Mostraremos, nesta Seção, como os diagramas de Frost podem ser usados para se prever a espontaneidade de reações de desproporcionamento e inversas de desproporcionamento.

Antes de mais nada, o que é uma reação de desproporcionamento?

Trata-se de uma reação de redox em que *um mesmo elemento* sofre simultaneamente oxidação e redução. Consideremos o seguinte exemplo:

$$Cl_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Cl^-_{(aq)} + HOCl_{(aq)} + H^+_{(aq)}. \qquad (3.10)$$

Podemos ver que cloro (0) transforma-se em cloro (−I) e cloro(I), ocorrendo, pois, uma redução e uma oxidação.[3]

Portanto, um desproporcionamento é uma reação do tipo A → B + C, em que A, B e C são espécies de um mesmo elemento e em que, forçosamente, o número de oxidação da espécie A é *intermediário* entre os das espécies B e C. Essa última condição é, naturalmente, fundamental, sem a qual a reação não seria possível.

Exercício 3.13

Demonstre não ser possível o desproporcionamento do íon nitrato em nitrogênio elementar e íon amônio.

Como o próprio nome indica, reações inversas de desproporcionamento são aquelas do tipo D + E → F, em que D, E e F são espécies de um mesmo elemento e em que, necessariamente, o número de oxidação da espécie F é *intermediário* entre os das espécies D e E. Um exemplo é a obtenção de óxido nitroso pelo aquecimento de uma solução de nitrato de amônio:

$$NH_4^+{}_{(aq)} + NO_3^-{}_{(aq)} \rightarrow N_2O_{(aq)} + 2\,H_2O_{(l)}. \qquad (3.11)$$

Vejamos como podem ser identificados os desproporcionamentos espontâneos em um diagrama de Frost. Respeitada a condição referente aos números de oxidação, verifica-se que, quando o ponto correspondente a uma determinada espécie A está situado *acima* da linha que une os pontos correspondentes a outras espécies B e C, o desproporcionamento A → B + C *é espontâneo*. Se estiver *abaixo*, o desproporcionamento *não* é espontâneo.

Utilizando essa regra, podemos concluir, por exemplo, que os desproporcionamentos de N(−I) em N(−III) e N(I) apresentam $\Delta E^\ominus > 0$ tanto em meio ácido quanto em meio básico.

A demonstração da validade da regra pode ser conseguida pela análise das inclinações das linhas CA e AB (fig. 3.3), as quais unem os pontos correspondentes às espécies envolvidas na reação. Vejamos como isso pode ser feito sem a utilização de valores numéricos.

Há apenas três situações em que o ponto A, da espécie de número de oxidação intermediário, estará acima da linha que liga os pontos das espécies B e C. Essas três situações estão ilustradas na fig. 3.3.

3. Essa reação ocorre quando cloro gasoso é adicionado à água como um agente esterilizante. A ação esterilizante do cloro é provavelmente devida a HClO.

Para decidirmos se um desproporcionamento é espontâneo, verificamos o sinal de $\Delta E^{\ominus}$ que, como sabemos, pode ser obtido pela soma das *fem's* das semi-reações de redução e de oxidação. Para evitar qualquer ambigüidade, simbolizaremos nesta discussão estas *fem*'s por $E^{\ominus}_{red}$ e $E^{\ominus}_{ox}$, respectivamente.

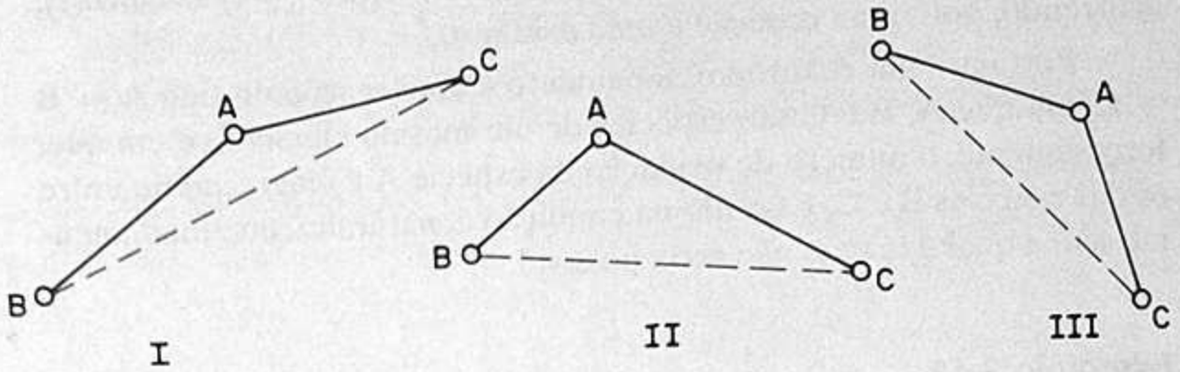


Figura 3.3. Desproporcionamento espontâneo: três possibilidades.

A conclusão sobre o sinal de $\Delta E^{\ominus}$ vai depender da análise dos *sinais* e dos *módulos* das inclinações das linhas CA e AB. Façamos essa análise para cada uma das situações **I**, **II** e **III** da fig. 3.3.

Situação I

São positivas as inclinações de ambos os segmentos de reta, CA e AB. Isso indica que ambas as *reduções*, de C → A e A → B, têm $E^{\ominus} > 0$:

$$C \rightarrow A; \quad E^{\ominus}_{red} > 0$$
$$A \rightarrow B; \quad E^{\ominus}_{red} > 0.$$

Entretanto, na reação de desproporcionamento, não temos a redução de C → A, mas a *oxidação* de A → C. A *fem* da oxidação tem sinal contrário à da redução:

$$A \rightarrow C; \quad E^{\ominus}_{ox} < 0.$$

Com isso, para obtermos $\Delta E^{\ominus}$, estaremos somando $E^{\ominus}_{red}$ (A → B) (positivo) com $E^{\ominus}_{ox}$ (A → C) (negativo). Qual será o sinal de $\Delta E^{\ominus}$? Ele vai depender dos *módulos* de $E^{\ominus}_{red}$ (A → B) e $E^{\ominus}_{ox}$ (A → C).

Pelo diagrama **I** da fig. 3.3, pode-se ver que o módulo da inclinação da linha AB é maior do que o da linha CA, ou seja,

$$|E^{\ominus}_{red}\ (A \rightarrow B)| > |E^{\ominus}_{ox} \quad (A \rightarrow C)|.$$

Assim, já que a parcela positiva, $E^{\ominus}_{red}$ (A → B) é maior, $\Delta E^{\ominus}$ é positivo e a reação de desproporcionamento será espontânea, de acordo com a previsão da regra.

Situação II

Nosso objetivo é mostrar que também aqui o desproporcionamento A → B + C é espontâneo, já que, semelhantemente à situação **I**, o ponto A está acima da linha que une os pontos B e C.

Consideremos os *sinais* das inclinações das linhas CA e AB. A inclinação do segmento de reta CA é negativa, ao passo que o segmento AB tem inclinação positiva. Isso indica que a *redução* de C → A tem $E^{\ominus} < 0$ e que a de A → B tem $E^{\ominus} > 0$:

$$C \rightarrow A; \quad E^{\ominus}_{red} < 0$$
$$A \rightarrow B; \quad E^{\ominus}_{red} > 0.$$

Outra vez levando em conta que no desproporcionamento temos, na verdade, a *oxidação* de A → C, podemos escrever

$$A \rightarrow C; \quad E^{\ominus}_{ox} > 0.$$

Com isso, independentemente dos módulos, podemos concluir que $\Delta E^{\ominus} > 0$, pois na situação **II** tanto $E^{\ominus}_{red}$ (A → B) quanto $E^{\ominus}_{ox}$ (A → C) são positivos.

Situação III

Nosso objetivo continua o mesmo, ou seja, mostrar que o desproporcionamento A → B + C é espontâneo. Consideremos os *sinais* das inclinações das linhas envolvidas. São negativas as inclinações de ambos os segmentos de reta, CA e AB, indicando que ambas as *reduções*, de C → A e de A → B, têm $E^{\ominus} < 0$:

$$C \rightarrow A; \quad E^{\ominus}_{red} < 0$$
$$A \rightarrow B; \quad E^{\ominus}_{red} < 0.$$

Lembrando, mais uma vez, que no desproporcionamento ocorre a *oxidação* de A → C, escrevemos

$$A \rightarrow C; \quad E^{\ominus}_{ox} > 0.$$

Já que são opostos os sinais de $E^{\ominus}_{red}$ (A → B) e de $E^{\ominus}_{ox}$ (A → C), o sinal de $\Delta E^{\ominus}$ vai depender, como na situação **I**, dos *módulos* dessas *fem*'s.

Está claro no diagrama **III** da fig. 3.3, que o módulo da inclinação da linha CA é maior do que o da linha AB, ou seja,

$$|E^{\ominus}_{ox}(A \rightarrow C)| > |E^{\ominus}_{red}(A \rightarrow B)|.$$

Portanto, a parcela positiva é maior e $\Delta E^{\ominus}$ resulta ser positivo.

Assim, está comprovada a regra de que, em um diagrama de Frost, se o ponto correspondente a uma espécie A estiver situado acima da li-

nha que une os pontos correspondentes às espécies B e C, o desproporcionamento A → B + C *é espontâneo*. Implícita está a condição de que o número de oxidação da espécie A seja intermediário entre os números de oxidação das espécies B e C.

Exercício 3.14

Identifique, no diagrama de Frost do nitrogênio em meio ácido, espécies em situações semelhantes à da espécie A nos diagramas I e II da fig. 3.3. Há alguma espécie numa situação semelhante à de A no diagrama III dessa figura?

Exercício 3.15

Como se comparam os *módulos* dos potenciais de redução de C → A e de A → B na situação II, fig. 3.3? E na situação III?

Exercício 3.16

Considere, no diagrama de Frost para o nitrogênio em meio básico, o trecho compreendido entre os números de oxidação zero e 5+, inclusive. Quais desproporcionamentos do íon NO_2^- são espontâneos?

E com relação às reações inversas de desproporcionamento? Como podia ser esperado, é análogo o procedimento para a identificação de sua espontaneidade.

Quando, no diagrama de Frost, o ponto correspondente à espécie F estiver *abaixo* da linha que une os pontos correspondentes a D e E, a reação D + E → F *é espontânea*. A validade dessa regra pode também ser comprovada por uma análise semelhante à que fizemos para as reações de desproporcionamento.

Exercício 3.17

Sem explicitar valores numéricos (ou seja, utilizando apenas os sinais das inclinações e os valores relativos de seus módulos), mostre que a reação entre NH_4^+ e NO_3^- para produzir óxido nitroso, eq. (3.11), é espontânea.

Exercício 3.18

Utilizando o diagrama de Frost para o nitrogênio em meio ácido, indique, entre as transformações esquematizadas a seguir, quais são espontâneas:

a) $N(-I) \rightarrow N(-II) + N(I)$

b) $N(-I) + N(II) \rightarrow N(I)$

c) $N(0) + N(V) \rightarrow N(III)$

d) $N(III) \rightarrow N(II) + N(IV)$

e) $N(-III) + N(II) \rightarrow N(-I)$

f) $N(-I) + N(I) \rightarrow N(-II)$.

3.6 Estabilidade relativa das espécies

As regras referentes à espontaneidade das reações de desproporcionamento e das reações inversas podem ser assim generalizadas: *espécies situadas ao alto num diagrama são termodinamicamente instáveis em relação a espécies situadas mais abaixo*.

Assim, a espécie mais estável de nitrogênio em meio básico é N_2, ao passo que, em meio ácido, é o íon NH_4^+. (Isso não significa que, em meio ácido, seja *cineticamente* fácil a obtenção do íon amônio. Na verdade, não é. A dificuldade reside na energia de ativação extremamente alta das reações ordinárias para a redução do nitrogênio.[4] Não devemos, pois, confundir estabilidade termodinâmica com viabilidade cinética).

De acordo com a generalização acima, em um diagrama de Frost, um bom oxidante está situado em posição tal que uma linha reta que ligue o ponto que lhe corresponde ao ponto de uma outra espécie *mais reduzida*, tenha inclinação grande e positiva. Um bom redutor, obviamente, situa-se em posição inversa: a inclinação da linha reta ligando o seu ponto ao de uma espécie *mais oxidada* terá inclinação negativa e módulo grande.

Exercício 3.19

Discuta as seguintes afirmativas:

a) Os óxidos e oxoácidos de nitrogênio, em meio ácido, são bons agentes oxidantes.

b) NH_3OH^+ é, simultaneamente, bom agente oxidante e bom agente redutor.

4. Esses aspectos serão tratados com mais detalhe quando estudarmos a química do nitrogênio.

Exercício 3.20

Que espécie, NO ou N_2O, é melhor oxidante em meio básico? Considere que se reduzam a N_2.

3.7 Instabilidade termodinâmica de espécies em solução aquosa

Quando uma espécie é colocada em meio aquoso, três reações de redox são em princípio possíveis: ela pode desproporcionar-se, ou pode oxidar o oxigênio da água ou do íon hidróxido (de 2− para zero), ou pode reduzir o hidrogênio da água ou o íon hidrogênio (de 1+ para zero). Se pelo menos uma dessas reações for espontânea, diz-se que a espécie em questão é *termodinamicamente instável* em solução. Naturalmente, a espontaneidade requer $\Delta E^{\ominus}$ maior do que zero.

Na Seção anterior, discutimos com algum detalhe a espontaneidade de reações de desproporcionamento. Vejamos agora as reações envolvendo a água.

As semi-equações para a redução do hidrogênio em meios ácido e básico são as seguintes:

$$H^{+}_{(aq)} + e^{-} \rightarrow \tfrac{1}{2} H_{2(g)}; \qquad E^{\ominus} = 0\,V \qquad (3.12)$$

$$H_2O_{(l)} + e^{-} \rightarrow OH^{-}_{(aq)} + \tfrac{1}{2} H_{2(g)}; \quad E^{\ominus} = -0{,}828\,V\,. \qquad (3.13)$$

A oxidação do oxigênio, também em meios ácido e básico, pode ser representada por:

$$H_2O_{(l)} \rightarrow \tfrac{1}{2} O_{2(g)} + 2\,H^{+}_{(aq)} + 2e^{-}; \qquad E^{\ominus} = -1{,}229\,V \quad (3.14)$$

$$2\,OH^{-}_{(aq)} \rightarrow \tfrac{1}{2} O_{2(g)} + H_2O_{(l)} + 2e^{-}; \qquad E^{\ominus} = -0{,}401\,V. \quad (3.15)$$

Conhecidos os valores das *fem*'s das semi-reações envolvidas, torna-se trivial a discussão da estabilidade termodinâmica.

Suponhamos que se deseje analisar as possíveis causas da conhecida instabilidade do íon manganato em solução aquosa ácida padrão. A fig. 3.4 contém os diagramas de Frost para o manganês e para os halogênios.

a) **Desproporcionamento**

O diagrama de Frost em meio ácido mostra claramente que MnO_4^{2-} é instável com relação a desproporcionamento em MnO_4^- e qualquer outra espécie com número de oxidação inferior. A reação normalmente observada é

$$3\,MnO_{4\,(aq)}^{2-} + 4\,H_{(aq)}^{+} \rightarrow$$
$$\rightarrow 2\,MnO_{4\,(aq)}^{-} + MnO_{2(s)} + 2\,H_2O_{(l)}; \quad \Delta E^{\ominus} = 1{,}70\ V.$$

b) **Redução do íon hidrogênio**

Esta reação *não* é espontânea:

$$MnO_{4\,(aq)}^{2-} \rightarrow MnO_{4\,(aq)}^{-} + e^-; \qquad E^{\ominus} = -0{,}56\ V$$
$$H_{(aq)}^{+} + e^- \rightarrow \tfrac{1}{2}\,H_{2(g)}; \qquad E^{\ominus} = 0\ V$$

$$MnO_{4\,(aq)}^{2-} + H_{(aq)}^{+} \rightarrow MnO_{4\,(aq)}^{-} + \tfrac{1}{2}\,H_{2(g)}; \quad \Delta E^{\ominus} = -0{,}56\ V.$$

c) **Oxidação do oxigênio da água**

Esta reação é bastante favorecida termodinamicamente:

$$MnO_{4\,(aq)}^{2-} + 4\,H_{(aq)}^{+} + 2\,e^- \rightarrow$$
$$\rightarrow MnO_{2(s)} + 2\,H_2O_{(l)}; \qquad E^{\ominus} = 2{,}26\ V$$
$$H_2O_{(l)} \rightarrow \tfrac{1}{2}\,O_{2(g)} + 2\,H_{(aq)}^{+} + 2e^-; \qquad E^{\ominus} = -1{,}229\ V$$

$$MnO_{4\,(aq)}^{2-} + 2\,H_{(aq)}^{+} \rightarrow$$
$$\rightarrow MnO_{2(s)} + H_2O_{(l)} + \tfrac{1}{2}\,O_{2(g)}; \quad \Delta E^{\ominus} = 1{,}03\ V.$$

Pode-se concluir, pois, que há duas causas para a instabilidade do íon manganato em solução aquosa ácida: ele desproporciona-se espontaneamente e é também capaz de oxidar o oxigênio da água.

Exercício 3.21

Seria o íon manganato instável também em solução aquosa básica padrão? Analise cada uma das três causas para uma possível instabilidade termodinâmica.

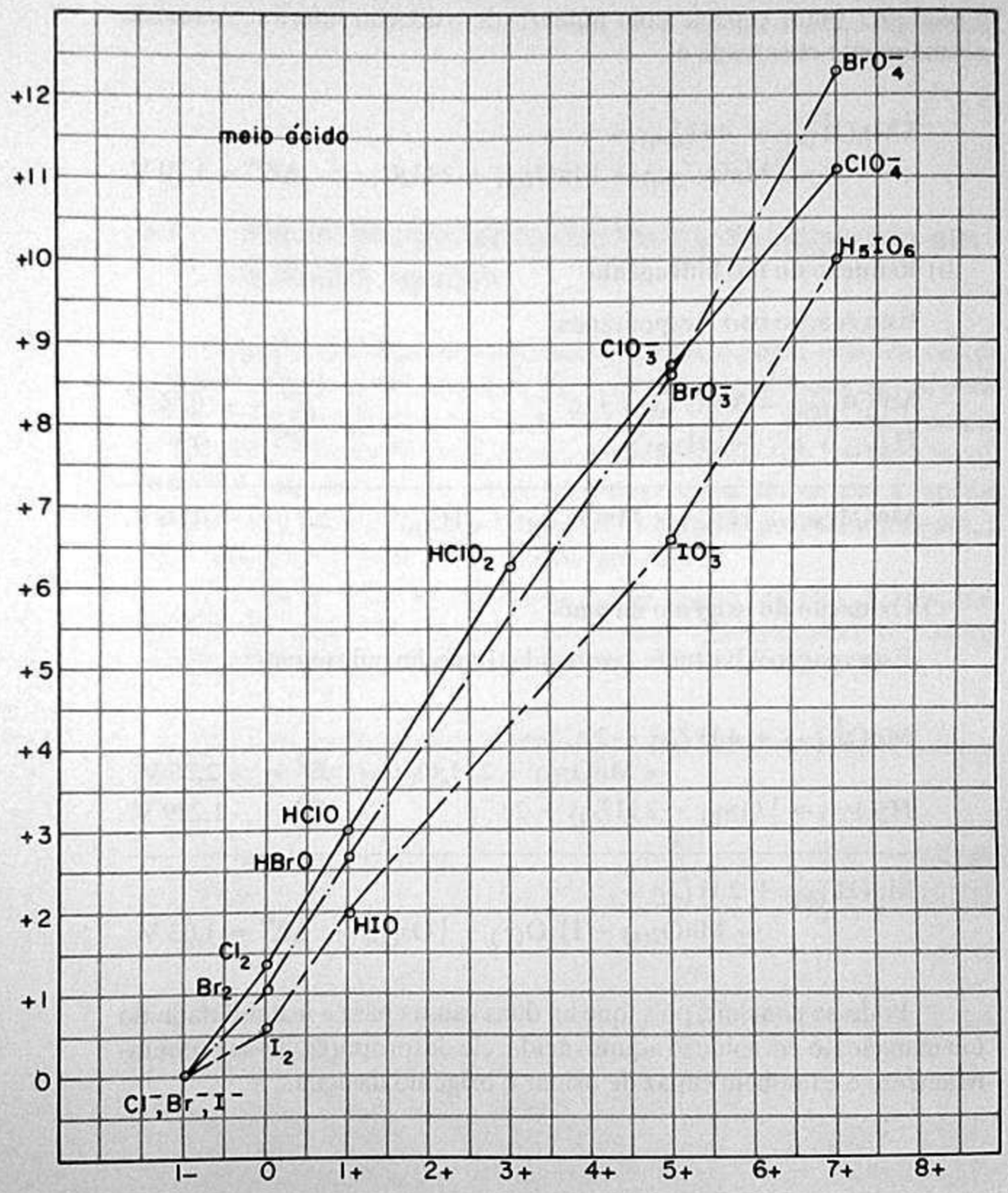


Figura 3.4. Diagramas de Frost para o manganês e para os halogênios.

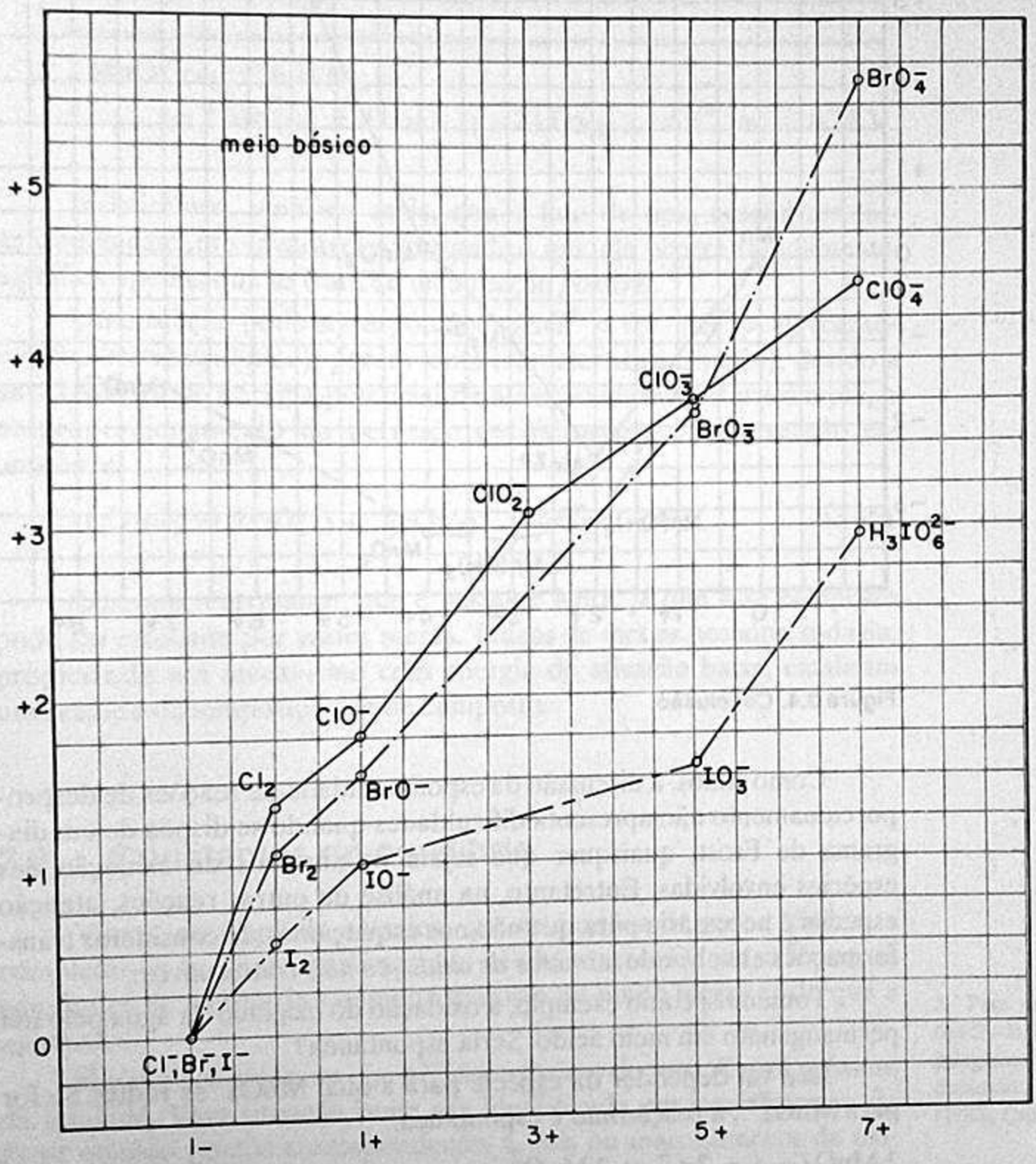


Figura 3.4. Continuação.

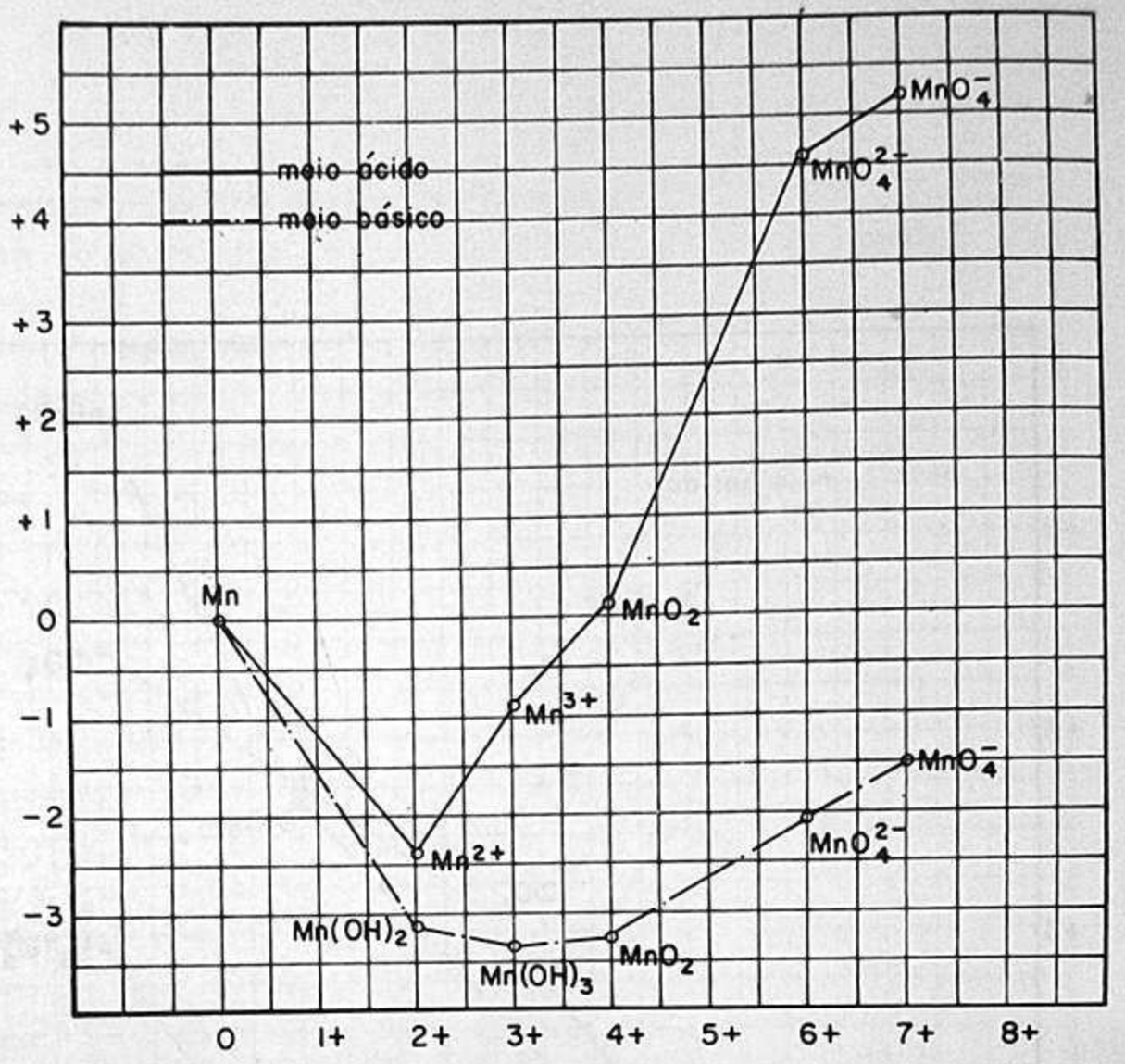


Figura 3.4. Conclusão.

Como vimos, a discussão da espontaneidade de reações de desproporcionamento não apresenta dificuldades quando se dispõe de um diagrama de Frost, quaisquer que sejam os números de oxidação das espécies envolvidas. Entretanto, na análise de outras reações, atenção especial é necessária para que não nos esqueçamos de considerar transformações envolvendo *números de oxidação não-consecutivos*.

Tomemos, como exemplo, a oxidação do oxigênio da água pelo íon permanganato em meio ácido. Seria espontânea?

Isso vai depender da espécie para a qual MnO_4^- se reduz. Se for para MnO_4^{2-}, a reação *não* é espontânea:

$$2\,MnO_4^-(aq) + 2\,e^- \rightarrow 2\,MnO_4^{2-}(aq); \qquad E^\ominus = 0{,}56\ V$$

$$H_2O(l) \rightarrow \tfrac{1}{2}\,O_2(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^-; \qquad E^\ominus = -1{,}229\ V$$

$$2\,MnO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightarrow 2\,MnO_4^{2-}(aq) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) + 2\,H^+(aq); \qquad \Delta E^\ominus = -0{,}67\ V.$$

Sabemos, entretanto, que as soluções de permanganato não são estáveis. Se considerarmos a redução para Mn^{2+}, a qual, de fato, ocorre em meio ácido, a reação é espontânea:

$$2\,MnO_4^-(aq) + 16\,H^+(aq) + 10\,e^- \rightarrow$$
$$\rightarrow 2\,Mn^{2+}(aq) + 8\,H_2O(l); \qquad E^\ominus = 1{,}51\ V$$
$$5\,H_2O(l) \rightarrow 2\tfrac{1}{2}\,O_2(g) + 10\,H^+(aq) + 10\,e^-; \qquad E^\ominus = -1{,}229\ V$$

$$2\,MnO_4^-(aq) + 6\,H^+(aq) \rightarrow$$
$$\rightarrow 2\,Mn^{2+}(aq) + 3\,H_2O(l) + 2\tfrac{1}{2}\,O_2(g); \qquad \Delta E^\ominus = 0{,}28\ V.$$

Insistiremos, uma vez mais, que o fato de uma reação ser termodinamicamente favorável não significa que ela ocorra rapidamente. Significa apenas que se trata de uma reação *possível*. [5]

Uma reação pode ser espontânea ($\Delta G^\ominus < 0$, $\Delta E^\ominus > 0$) (característica *termodinâmica*), porém lenta (característica *cinética*), devido a uma barreira de energia potencial de ativação elevada. Por exemplo, o desproporcionamento do peróxido de hidrogênio é uma reação espontânea:

$$H_2O_2(aq) \rightarrow H_2O(l) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g); \qquad \Delta E^\ominus = 1{,}09\ V. \qquad (3.16)$$

Sabemos, entretanto, que é bastante lenta, já que esse composto pode ser estocado por vários meses. Traços de metais pesados, todavia, propiciando um mecanismo com energia de ativação baixa, catalisam uma rápida decomposição desse composto.

3.8 Constantes de equilíbrio

Vimos, no Capítulo anterior, que as reações de redox tendem a completar-se ou, então, praticamente não há reação. De outra forma, as constantes de equilíbrio são muito maiores ou muito menores do que a unidade.

Nos poucos casos em que $\Delta E^\ominus$ for próximo de zero, K será próximo da unidade. Essa situação pode ser identificada em um diagrama de Frost quando pontos correspondentes a dois ou mais números de oxidação de um elemento estiverem numa linha aproximadamente reta. [6] Isso ocorre, por exemplo, com NO, HNO_2, N_2O_4 e NO_3^-. De fato, são importantes na fabricação do ácido nítrico os diversos equilíbrios envolvendo essas espécies.

5. Para uma abordagem mais detalhada, sob o ponto de vista inorgânico, recomendamos a discussão feita por Dasent (1982), Cap. 1.

6. E' claro que, se a linha fosse exatamente reta, $\Delta E^\ominus = 0$ e a constante de equilíbrio seria unitária.

Exercício 3.22

Calcule a constante de equilíbrio, a 298 K, da reação $2\ NO + N_2O_4 + 2\ H_2O \rightarrow 4\ HNO_2$.

A constante de equilíbrio da reação do exercício anterior, $K = 2{,}3 \times 10^2$, não é considerada grande – na verdade, valores compreendidos entre 10^{-2} e 10^2 podem ser tidos, neste contexto, como "próximos da unidade". Vale a pena notar que a *fem* da reação do Exercício 3.22, $E^\ominus = 0{,}07$ V, é muito próxima de zero!

A fig. 3.5 contém os diagramas de Frost para o cromo em meios ácido e básico. A resolução dos exercícios que seguem ilustrará a utilização desses diagramas para inferir propriedades de metais. De fato, os diagramas de Latimer e de Frost serão bastante utilizados em capítulos futuros, especialmente no estudo da química descritiva dos elementos.

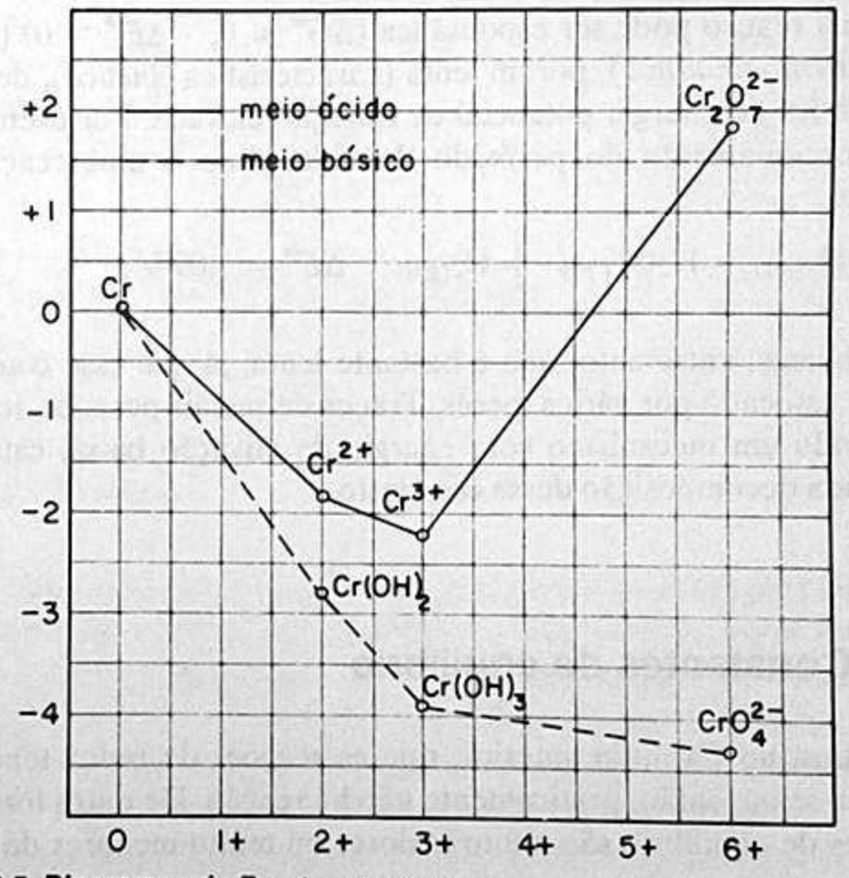


Figura 3.5. Diagramas de Frost para o cromo.

Exercício 3.23

a) Em meio ácido, qual é a espécie de cromo termodinamicamente mais estável com relação a desproporcionamento? Qual é a menos estável?

b) E em meio básico?

Exercício 3.24

Cr(II) pode ser espontaneamente oxidado a Cr(III) pelo oxigênio do ar? Em qual meio essa oxidação é mais favorável?

Exercício 3.25

Explique por que é mais fácil a obtenção de Cr(VI) em meio básico do que em meio ácido.

3.9 Exercícios suplementares

3.26. O íon nitrato é reduzido a amônia por alumínio elementar, em condições alcalinas, com a formação de $Al(OH)_4^-$

a) Escreva as semi-equações e a equação total balanceadas para essa reação.

b) Calcule $\Delta E^\ominus$ para a reação, sabendo-se que as *fem*'s de redução de nitrato a amônia e de $Al(OH)_4^-$ a alumínio elementar são − 0,12 V e − 2,35 V, respectivamente.

3.27. Utilizando diagramas de Latimer, calcule o valor de $E^\ominus$ para cada uma das seguintes transformações:

a) $Fe^{3+} \rightarrow Fe$

b) $O_2 \rightarrow H_2O$

c) $MnO_4^- \rightarrow MnO_2$

d) $MnO_2 \rightarrow Mn^{2+}$

e) $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$

3.28. Obtenha, através do diagrama de Frost, $E^\ominus$ para $HOBr \rightarrow Br^-$. Compare o valor encontrado com aquele que pode ser calculado do diagrama de Latimer.

3.29. Explique por que as *fem*'s de redução de Br(0) a Br(−I) são idênticas em meios ácido e básico, mas o mesmo não ocorre com as *fem*'s de redução de Br(VII) a Br(V).

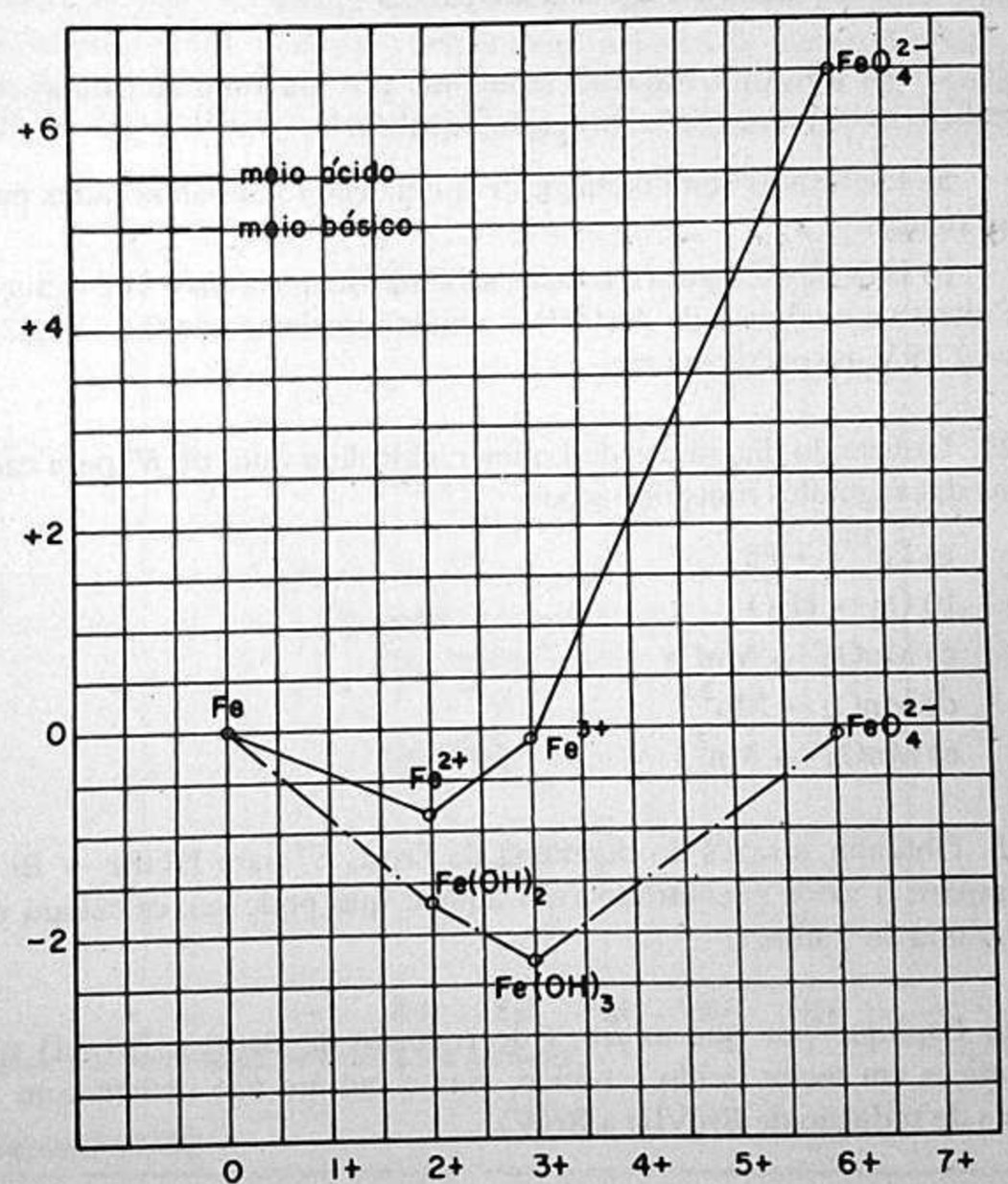
3.30. Utilizando diagramas de Latimer para meio ácido, verifique se são espontâneos os desproporcionamentos, em espécies vizinhas, das seguintes espécies: $HClO_2$, BrO_3^-, HOI, Cr^{3+}, Cr^{2+}, Mn^{2+}, MnO_4^{2-}, Fe^{3+}, H_2O_2, S e $S_2O_6^{2-}$.

3.31. Calcule a constante de equilíbrio para o desproporcionamento de ClO_2^- em ClO_3^- e ClO^-.

3.32. Analise cada uma das três possíveis causas para a instabilidade termodinâmica do íon dicromato em solução aquosa.

3.33. Escreva as semi-equações para as reduções, em meio básico, de I_2 a I^- e de $H_3IO_6^{2-}$ a IO_3^-. Utilizando o princípio de Le Chatelier, mostre que a *fem* da primeira é independente do pH do meio, ao passo que a da segunda é *maior* em meio ácido.

3.34. Considere o diagrama abaixo.



a) Utilizando-o de modo *qualitativo*, indique qual é a espécie mais estável em meio básico com relação a desproporcionamento.

b) Em que meio FeO_4^{2-} é um oxidante mais poderoso? Justifique mediante os valores *numéricos* das *fem*'s de redução para ferro elementar.

c) Em meio básico, quais reações de desproporcionamento e contrárias de desproporcionamento são espontâneas? Escreva as equações balanceadas correspondentes.

3.35. a) Combine as eqs. (3.12) e (3.14) de modo a obter a equação de uma reação espontânea. Calcule a *fem* dessa reação.

b) Os valores das *fem*'s das eqs. (3.12) e (3.14) dependem do pH do meio? E a *fem* da reação resultante de sua combinação? Justifique *qualitativamente* sua resposta.

c) Verifique a resposta dada no item **b** calculando, para uma solução neutra, as *fem*'s das eqs. (3.12) e (3.14) e a *fem* da reação resultante.

3.36. Calcule a *fem* da reação de oxidação do oxigênio da água pelo íon permanganato em solução neutra. Ela é espontânea?

3.37. Considere o seguinte diagrama em meio básico:

$$S_2O_3^{2-} \xleftarrow{0,08} S_4O_6^{2-} \xleftarrow{-0,80} SO_3^{2-}.$$

Escreva a equação balanceada da reação de desproporcionamento do íon tetrationato e calcule a sua *fem*.

3.38. Discuta as três possíveis fontes de instabilidade termodinâmica para manganês metálico, em contato com uma solução aquosa ácida em que $[H^+] = 1\ M$.

3.39. Considere o seguinte diagrama (meio básico):

$$PH_3 \xleftarrow{-0,89} P \xleftarrow{-2,05} H_2PO_2^- \xleftarrow{-1,56} HPO_3^{2-} \xleftarrow{-1,12} PO_4^{3-}.$$

a) Escreva as semi-equações balanceadas para as seguintes transformações: $H_2PO_2^- \rightarrow P$; $P \rightarrow PH_3$; $H_2PO_2^- \rightarrow PH_3$.

b) Calcule $E^\ominus$ para a última transformação indicada.

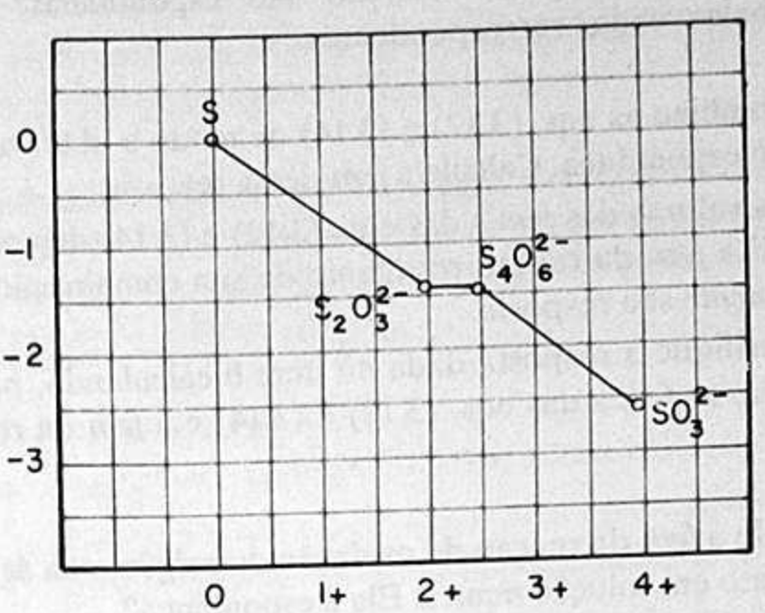
3.40. Considere os diagramas de Latimer para o ferro.

a) H_2FeO_4 é um ácido forte ou fraco?

b) Fe^{3+} é um bom agente oxidante ou redutor?

c) FeO_4^{2-} é mais facilmente obtido, a partir de Fe(II), em meio ácido ou básico?

3.41. Considere o diagrama abaixo, para meio básico.



a) Escreva a equação balanceada da reação *espontânea* envolvendo S, $S_4O_6^{2-}$ e SO_3^{2-}.

b) Termodinamicamente, é mais fácil a transformação de S em $S_2O_3^{2-}$ ou de $S_2O_3^{2-}$ em $S_4O_6^{2-}$?

3.42. Considere o diagrama de Latimer do oxigênio em meio ácido.

a) Escreva as semi-equações e a equação total da reação de eletrólise da água nesse meio. Os únicos produtos são oxigênio e hidrogênio elementares.

b) Calcule a *fem* mínima necessária para efetuar essa eletrólise.

3.43. Considere o diagrama de Latimer do oxigênio em meio básico e, ainda, a eq. (3.13).

a) Escreva as semi-equações e a equação total da reação de eletrólise da água nesse meio. Os únicos produtos são oxigênio e hidrogênio elementares.

b) Calcule a *fem* mínima necessária para efetuar essa eletrólise.

c) Compare as respostas com as do exercício anterior. Por que a *fem* é a mesma?

3.44. Considere os diagramas de Frost para os halogênios em meio básico.

a) Entre os íons halogenatos (ou seja, aqueles em que o halogênio tem nº de oxidação 5+), qual é o oxidante mais forte?

b) Entre os compostos do bromo, qual se desproporciona espontaneamente? Escreva a equação correspondente.

3.45. a) A semi-reação de redução do oxigênio molecular, para formar hidróxido, tem $E^{\ominus} = 0{,}401$ V a 298 K. Combine a semi-equação correspondente com a semi-equação $H_{2(g)} + 2\,OH^-_{(aq)} \rightarrow 2\,H_2O_{(l)} + 2\,e^-$ ($E^{\ominus} = 0{,}828$ V) para obter a equação de uma *reação* total. Calcule a *fem* dessa reação.

b) O valor da *fem* da reação do item **a** depende da basicidade do meio? E os valores das *fem*'s das semi-reações? Explique, *sem* fazer cálculos numéricos.

c) Verifique as respostas do item **b**, calculando todas as *fem*'s para pH = 0.

d) Compare este exercício com o Exercício 3.35.

3.10 Respostas aos exercícios

3.1. $HClO$ e HNO_2 são ácidos fracos e estão muito pouco dissociados em solução de pH = 0. Entretanto, em pH = 14, ocorrem reações análogas à eq. (3.2).

3.2. Fracos: HNO_2, $HClO_2$ e H_5IO_6. Os restantes são fortes.

3.3. $FeO_4^{2-}{}_{(aq)}$: em ambos; $Fe^{3+}_{(aq)}$: apenas em meio ácido; $Fe(OH)_{3(s)}$: apenas em meio básico; $Mn^{2+}_{(aq)}$: apenas em meio ácido; $MnO_4^-{}_{(aq)}$: em ambos; $N_{2(aq)}$: em ambos; $NO_3^-{}_{(aq)}$: em ambos; $BrO^-_{(aq)}$: apenas em meio básico; $BrO_3^-{}_{(aq)}$: em ambos; $HOBr_{(aq)}$: apenas em meio ácido; $H_2S_{(g)}$: apenas em meio ácido; $S^{2-}_{(aq)}$: apenas em meio básico.

3.4. a) $FeO_4^{2-}{}_{(aq)} + 8\,H^+_{(aq)} + 3e^- \rightarrow Fe^{3+}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)}$
b) $MnO_{2(s)} + 4\,H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 2\,H_2O_{(l)}$
c) $N_{2(g)} + 6\,H_2O_{(l)} \rightarrow 2\,NO_3^-{}_{(aq)} + 12\,H^+_{(aq)} + 10e^-$
d) $BrO_3^-{}_{(aq)} + 5\,H^+_{(aq)} + 4e^- \rightarrow HOBr_{(aq)} + 2\,H_2O_{(l)}$
e) $H_2S_{(g)} \rightarrow S_{(s)} + 2\,H^+_{(aq)} + 2e^-$.

3.5. a) $FeO_4^{2-}{}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)} + 3e^- \rightarrow Fe(OH)_{3(s)} + 5OH^-_{(aq)}$
b) $MnO_4^-{}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)} + 7e^- \rightarrow Mn_{(s)} + 8\,OH^-_{(aq)}$
c) $N_{2(g)} + 12\,OH^-_{(aq)} \rightarrow 2\,NO_3^-{}_{(aq)} + 6\,H_2O_{(l)} + 10e^-$
d) $BrO_3^-{}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} + 4e^- \rightarrow BrO^-_{(aq)} + 4OH^-_{(aq)}$
e) $S^{2-}_{(aq)} \rightarrow S_{(s)} + 2e^-$.

3.6. a) $BrO_{3(aq)}^{-} + 2\,H_2S_{(g)} + H_{(aq)}^{+} \rightarrow HOBr_{(aq)} + 2\,S_{(s)} + 2\,H_2O_{(l)}$

b) $10\,FeO_4^{2-}{}_{(aq)} + 3\,N_{2(g)} + 22\,H_2O_{(l)} \rightarrow 10\,Fe(OH)_{3(s)} + 6\,NO_{3(aq)}^{-} + 14\,OH_{(aq)}^{-}$

c) $2\,MnO_{4(aq)}^{-} + 7\,S_{(aq)}^{2-} + 8\,H_2O_{(l)} \rightarrow 2\,Mn_{(s)} + 7\,S_{(s)} + 16\,OH_{(aq)}^{-}$.

3.7. a) $MnO_{2(s)} + 2\,Cl_{(aq)}^{-} + 4\,H_{(aq)}^{+} \rightarrow Mn_{(aq)}^{2+} + Cl_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)}$

b) $2\,Cr(OH)_{3(s)} + 3\,H_2O_{2(aq)} + 4\,OH_{(aq)}^{-} \rightarrow 2\,CrO_{4(aq)}^{2-} + 8\,H_2O_{(l)}$.

c) $3NO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow 2\,NO_{3(aq)}^{-} + NO_{(g)} + 2H_{(aq)}^{+}$.

3.8. a) . BrO_4^- (qualquer que seja o meio);
. Cr^{3+} (note que ambas as semi-reações são desfavoráveis);
. IO^- e BrO^- têm o mesmo poder oxidante.

b) . I^- (qualquer que seja o meio; note, porém, que ambas as semi-reações são desfavoráveis);
. NH_2OH;
. H_2O_2 (note que ambas as semi-reações são desfavoráveis).

3.9. a) Respectivamente, 1,51 V e 1,23 V.
b) Respectivamente, − 0,43 V e − 0,401 V.

3.10. Apenas a primeira não é espontânea.

3.11. $NH_3OH^+ \rightarrow NH_4^+$: 1,4 V (Frost) e 1,35 V (Latimer).
$NH_3OH^+ \rightarrow N_2$: 1,9 V (Frost) e 1,87 V (Latimer).

3.12. a) Respectivamente, básico e ácido.
b) Básico, pois 0,46 V > − 1,0 V.
c) Em nenhum, pois as *fem*'s são todas negativas.
d) Básico, pois − 0,76 V > − 1,6 V.

3.13. Ambas as semi-reações são de redução.

3.14. Diagrama I: N_2O, NO e N_2O_4.

Diagrama II: NH_3OH^+.

Diagrama III: nenhuma.

3.15. Situação II: $|E^\ominus (C \rightarrow A)| < |E^\ominus (A \rightarrow B)|$.

Situação III: $|E^\ominus (C \rightarrow A)| > |E^\ominus (A \rightarrow B)|$.

3.16. $NO_2^- \rightarrow N_2 + NO_3^-$ e $NO_2^- \rightarrow N_2O + NO_3^-$.

3.17. $E_1^\ominus (NO_3^- \rightarrow N_2O) > 0$ e $E_2^\ominus (NH_4^+ \rightarrow N_2O) < 0$.

Entretanto, $|E_1^\ominus| > |E_2^\ominus|$; logo, $\Delta E^\ominus > 0$.

3.18. Espontânea, espontânea, não-espontânea, não-espontânea, não-espontânea e impossível, respectivamente.

3.19. a) Sim, pois todas as *fem*'s de redução são positivas.

b) Sim, pois tanto sua *fem* de oxidação para N_2, quanto as *fem*'s de redução, são positivas.

3.20. N_2O, pois sua *fem* de redução é maior.

3.21. a) Desproporcionamento: espontâneo, porém a reação é muito menos favorecida do que em meio ácido.

b) Redução do hidrogênio: não-espontânea.

c) Oxidação do oxigênio: espontânea, porém também aqui a reação é menos favorecida do que em meio ácido.

3.22. $K = 2{,}3 \times 10^2$, utilizando-se o diagrama de Latimer; o diagrama de Frost, menos preciso, leva a $K = 2{,}3 \times 10^3$.

3.23. a) Cr^{3+} e $Cr_2O_7^{2-}$, respectivamente.

b) CrO_4^{2-} e Cr, respectivamente.

3.24. Sim. Em meio ácido é mais favorável, pois 1,64 V > 1,50 V.

3.25. Em meio básico, todas as semi-reações de oxidação que levam a Cr(VI) têm *fem*'s positivas, ou seja, CrO_4^{2-} é a espécie mais estável nesse meio. Isso não acontece em meio ácido, em que $Cr_2O_7^{2-}$ é a espécie *menos* estável.

3.26. $8\,Al_{(s)} + 3\,NO_3^-{}_{(aq)} + 5\,OH^-{}_{(aq)} + 18\,H_2O_{(l)} \rightarrow$
$\rightarrow 8\,Al(OH)_4^-{}_{(aq)} + 3\,NH_{3(aq)}$; $\Delta E^\ominus = 2{,}23$ V.

3.27. a) − 0,037 V; b) 1,23 V; c) 1,70 V;
d) 1,23 V; e) 1,51 V.

3.28. 1,35 V (Frost) e 1,33 V (Latimer).

3.29. Na redução de Br(0) a Br(−I), não estão envolvidos nem H^+ nem OH^-, ao contrário do que ocorre com a redução de Br(VII) a Br(V).

3.30. São espontâneos os desproporcionamentos de $HClO_2$, HOI, MnO_4^-, H_2O_2 e $S_2O_6^{2-}$.

3.31. $K = 1{,}5 \times 10^{11}$.

3.32. Desproporcionamento: reação impossível; redução do hidrogênio: impossível; oxidação do oxigênio em meio ácido: reação espontânea [$E^\ominus = 0{,}10$ V para redução de Cr(VI) a Cr(III)]; oxidação do oxigênio em meio básico: reações não-espontâneas.

3.33. O equilíbrio da primeira semi-reação não se altera com o pH, pois a semi-equação correspondente não contém nem H^+ nem OH^-. Na segunda semi-reação, $H_3IO_6^{2-} + 2e^- \rightarrow IO_3^- + 3\,OH^-$, o abaixamento do pH provoca o deslocamento do equilíbrio para a direita, o que implica o *aumento* de sua *fem*.

3.34. a) $Fe(OH)_3$.

b) Ácido, pois 1,1 V > − 0,02 V.

c) $Fe + FeO_4^{2-} + 4\,H_2O \rightarrow 2\,Fe(OH)_3 + 2\,OH^-$
$2\,Fe + FeO_4^{2-} + 4\,H_2O \rightarrow 2\,Fe(OH)_2 + 2\,OH^-$
$Fe + 2\,Fe(OH)_3 \rightarrow 3\,Fe(OH)_2$
$3\,Fe(OH)_2 + FeO_4^{2-} + 4\,H_2O \rightarrow 4\,Fe(OH)_3 + 2\,OH^-$.

3.35. a) $2\,H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2\,H_2O_{(l)}$; $\Delta E^\ominus = 1{,}229$ V.

b) As *fem*'s das eqs. (3.12) e (3.14) dependem da acidez do meio, já que a espécie H^+ está presente. Isso *não* acontece com a reação resultante.

c) Em solução neutra: $E^\ominus$ [eq. (3.12)] = 0,815 V;
$E^\ominus$ [eq. (3.14)] = 0,414 V; $\Delta E^\ominus = 0{,}815 + 0{,}414 = 1{,}229$ V.

3.36. A reação é espontânea, pois $\Delta E^\ominus = 0{,}034$ V.

3.37. $4\,S_4O_6^{2-} + 12\,OH^- \rightarrow 4\,SO_3^{2-} + 6\,S_2O_3^{2-} + 6\,H_2O$
$\Delta E^\ominus = 0{,}88$ V.

3.38. A única reação possível é a redução dos íons hidrogênio, que é espontânea: $\Delta E^\ominus = 1{,}20$ V.

3.39. $H_2PO_2^- + e^- \rightarrow P + 2\,OH^-$
$P + 3\,H_2O + 3\,e^- \rightarrow PH_3 + 3\,OH^-$
$H_2PO_2^- + 3H_2O + 4e^- \rightarrow PH_3 + 5OH^-$; $E^\ominus = -1{,}18$ V.

3.40. a) Forte.
b) Oxidante: 0,77 V > − 2,20 V.
c) Básico : − 0,42 V > − 1,84 V.

3.41. a) $8\,S_4O_6^{2-} + 24\,OH^- \rightarrow 12\,S + 20\,SO_3^{2-} + 12\,H_2O$
b) S em $S_2O_3^{2-}$, pois $E^\ominus > 0$, enquanto $E^\ominus$ para a outra transformação é um pouco menor do que zero.

3.42. a) $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}\,O_2$
b) *fem* externa mínima necessária: 1,23 V.

3.43. a) $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}\,O_2$

b) *fem* externa mínima necessária: 1,23 V.

c) A *fem* da reação de eletrólise e, portanto, a *fem* externa a ser aplicada, não dependem do pH do meio.

3.44. a) BrO_3^-

b) $Br_2 + 2\,OH^- \rightarrow Br^- + BrO^- + H_2O$.

3.45. a) $2\,H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2\,H_2O_{(l)}$

$\Delta E^\ominus = 0{,}401\ V + 0{,}828\ V = 1{,}229\ V$.

b) As *fem*'s das semi-reações dependem da basicidade do meio, já que a espécie OH^- está presente. Isso *não* acontece com a reação resultante.

c) Em pH = 0: $\Delta E^\ominus = 1{,}228 + 0 = 1{,}228\ V$ ($\approx 1{,}229\ V$).

d) São análogos. O Exercício 3.35 parte de semi-reações em meio ácido, enquanto 3.45 parte de meio básico.

4

ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS ÁTOMOS

Nas reações químicas, altera-se a distribuição dos elétrons nos átomos: ou há transferência de um ou mais elétrons de um átomo para outro, ou ocorre um rearranjo no modo em que os elétrons são compartilhados. *Nesses processos, há quebra e/ou formação de ligações químicas.*[1]

As ligações químicas presentes nas substâncias determinam, em grande parte, suas características físicas e químicas. A formação dessas ligações depende, fundamentalmente, das configurações eletrônicas dos átomos envolvidos. Sendo assim, faremos agora uma discussão da estrutura eletrônica dos átomos e de propriedades a ela relacionadas. Em capítulos subseqüentes, abordaremos o tema das ligações químicas.

Verificaremos em breve que a matéria, sob certas condições, pode exibir comportamento ondulatório. Iniciaremos, pois, com uma revisão sobre movimento ondulatório.

4.1 Ondas eletromagnéticas

Se bem que aparentemente diversas, as ondas de rádio e os raios X, a radiação térmica emitida pelos corpos e a luz visível, para citar alguns exemplos, são todos manifestações do que é conhecido como *energia radiante* ou *radiação eletromagnética*. Essas radiações possuem algumas características

1. Os prótons e nêutrons não são afetados em processos estritamente químicos.

ondulatórias análogas às de uma corda vibrante. A fig. 4.1 ilustra uma vibração de uma corda.

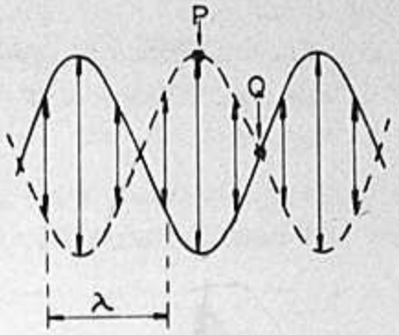


Figura 4.1. Corda vibrante. O ponto P oscila entre as posições extremas indicadas pela seta.

O número de oscilações completas de um determinado ponto P, na unidade de tempo, é a *freqüência* do movimento ondulatório, simbolizada pela letra grega ν e medida em ciclos por segundo ou *hertz*. A distância entre pontos equivalentes em uma mesma onda é o *comprimento de onda*, simbolizado pela letra λ.

As radiações eletromagnéticas (fig. 4.2) diferem entre si por suas freqüências (ou por seus comprimentos de onda). Todas se propagam no vácuo com a mesma velocidade, a "velocidade da luz", igual a $2{,}99792458 \times 10^8\ \mathrm{m\ s^{-1}}$ (quase 300 mil quilômetros por segundo !). Essa constante, uma das mais importantes na Física, é simbolizada pela letra c. A freqüência e o comprimento de onda são relacionados pela equação

$$c = \lambda\nu. \tag{4.1}$$

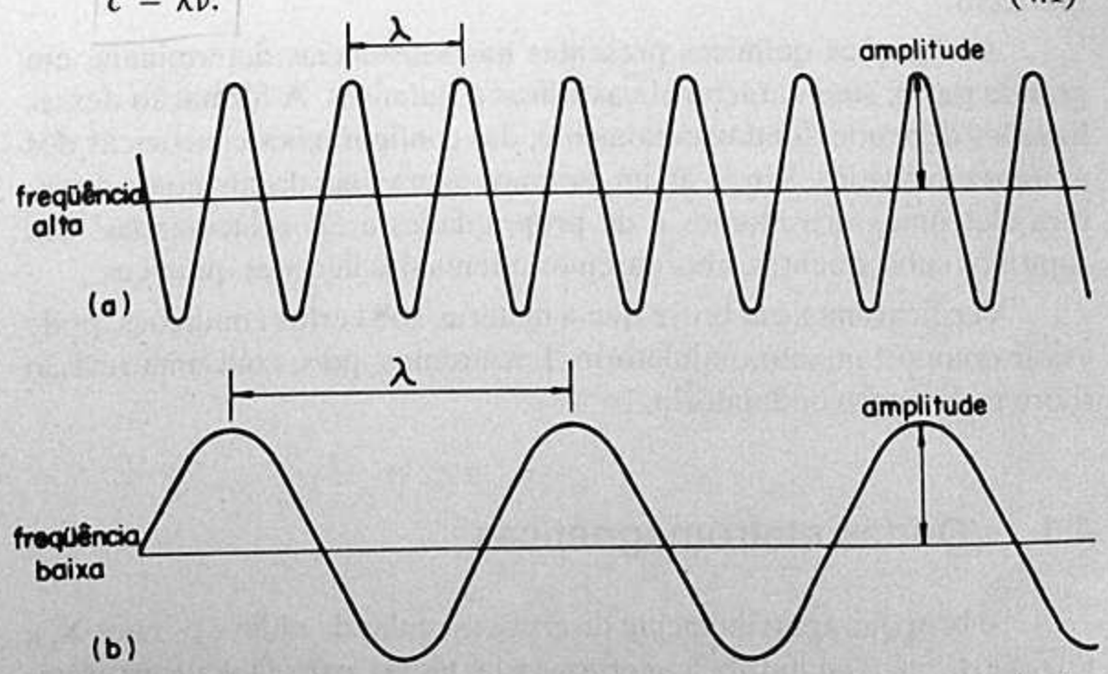


Figura 4.2. Duas ondas eletromagnéticas. Elas possuem a mesma amplitude, porém a freqüência da onda superior é 3 vezes maior do que a da onda inferior.

Na fig. 4.2a, o comprimento de onda é um terço daquele da fig. 4.2b. Já que o produto é constante, concluímos que a freqüência em 4.2a é três vezes a de 4.2b. As *amplitudes*, entretanto, são iguais em ambos os casos. As várias radiações eletromagnéticas, consideradas em conjunto, constituem o *espectro eletromagnético* (fig. 4.3).

Exercício 4.1

A Rádio Guarani, em Belo Horizonte, transmite em FM na freqüência de 96,5 MHz. Qual é o comprimento de onda correspondente?

Maxwell, na segunda metade do século passado, desenvolveu a teoria da propagação das ondas eletromagnéticas. As experiências que confirmaram a existência dessas ondas e a teoria eletromagnética de Maxwell foram conduzidas por Hertz em 1886 e 1887.

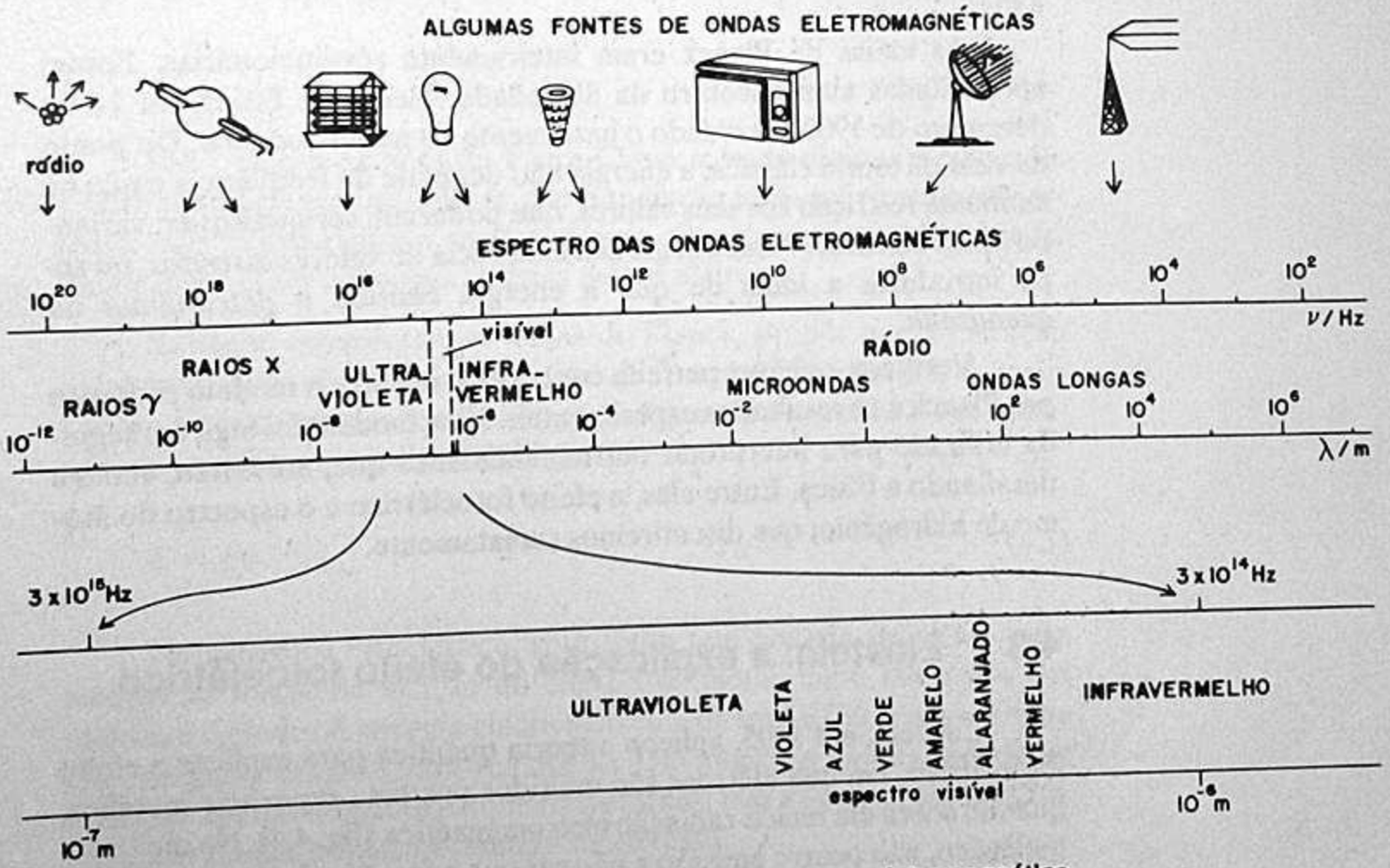


Figura 4.3. **Representação esquemática do espectro eletromagnético.** [Reproduzido, com permissão, de Revised Nuffield Advanced Science. *Physics Students' Guide* 2. Essex, Longman, 1986. Copyright (c) 1986, The Nuffield-Chelsea Curriculum Trust].

4.2 Planck: o nascimento da teoria quântica

A Física Clássica, no final do século passado, defrontava-se com vários problemas aparentemente insolúveis, envolvendo fenômenos em escala atômica. Um exemplo é a radiação emitida pelos corpos aquecidos, em que havia sérias discrepâncias entre os resultados experimentais e as previsões teóricas.

Planck percebeu que as dificuldades com relação à explicação desse fenômeno poderiam ser superadas se se supusesse que a energia perdida pela emissão de radiação não poderia ter um valor qualquer, porém deveria ser um múltiplo inteiro de uma quantidade fundamental, que ele chamou de um *quantum* de energia.

Segundo Planck, se a freqüência da radiação luminosa for ν, a energia perdida será dada por

$$\Delta E = nh\nu \tag{4.2}$$

onde n é um número inteiro e h é a agora famosa constante de Planck, igual a $6{,}626176 \times 10^{-34}$ J Hz^{-1}. Um quantum de energia é, pois, igual a $h\nu$.

As idéias de Planck eram inteiramente revolucionárias. Foram apresentadas num encontro da Sociedade Alemã de Física em 14 de dezembro de 1900, marcando o nascimento da *teoria quântica*. Do ponto de vista da teoria clássica, a energia não depende da freqüência e não há nenhuma restrição aos seus valores, que poderiam ser quaisquer, variando *continuamente*. Planck sugeriu a existência de valores *discretos*, ou seja, introduziu a idéia de que a energia emitida é *descontínua* ou *quantizada*.

Verificou-se haver perfeita concordância entre o modelo proposto por Planck e os resultados experimentais. Esse modelo foi logo em seguida utilizado para interpretar outros fenômenos que, até então, vinham desafiando a Física. Entre eles, o efeito fotoelétrico e o espectro do átomo de hidrogênio, que discutiremos sucintamente.

4.3 Einstein: a explicação do efeito fotoelétrico

Einstein, em 1905, aplicou a teoria quântica para explicar o efeito fotoelétrico, em que elétrons são emitidos por uma superfície metálica, quando sobre ela incide radiação eletromagnética (fig. 4.4). No efeito fotoelétrico, não ocorre emissão a não ser que a freqüência da radiação incidente seja superior a um valor mínimo, característico do metal. Ademais, a energia cinética dos elétrons emitidos é função da freqüência da radiação, mas independe de sua intensidade.

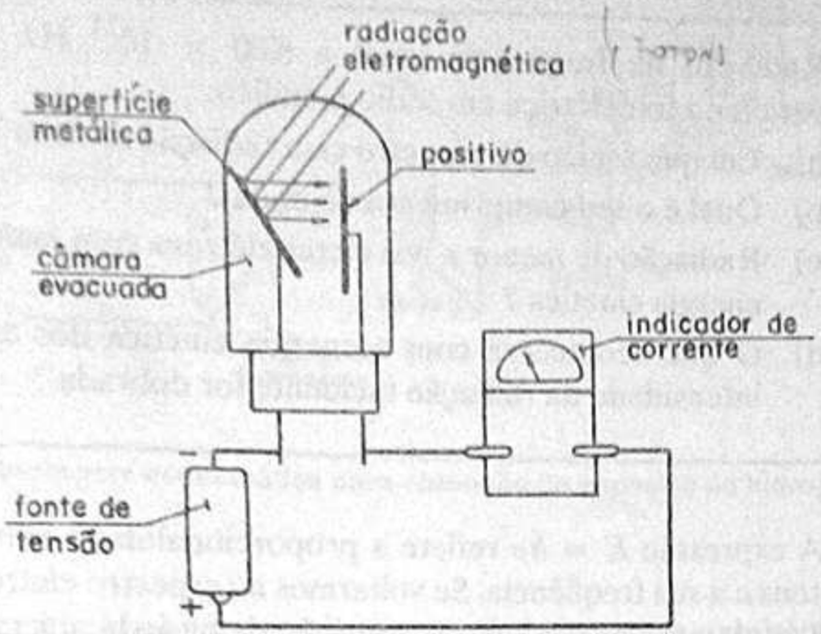


Figura 4.4. Efeito fotoelétrico: produção e detecção.

Sob o ponto de vista da Física Clássica, nada disso era esperado. Elétrons seriam emitidos desde que a radiação fosse suficientemente *intensa*, não interessando a sua freqüência. Quanto maior a intensidade, maior deveria ser a energia cinética desses elétrons.

Einstein, estendendo as idéias de Planck, propôs que a radiação eletromagnética *propaga-se* na forma de "pacotes" de energia, os quais vieram a ser denominados *fótons*. Cada fóton corresponde a um quantum de energia, cujo valor é dado por

$$E = h\nu. \tag{4.3}$$

No processo fotoelétrico, se o fóton tem energia suficiente para romper as forças de ligação do elétron ao metal, ele é absorvido e o elétron é ejetado. A energia cinética do elétron será a diferença entre $h\nu$ e a energia necessária para removê-lo. Um aumento na intensidade da radiação apenas aumenta o número de fótons, mas não a sua energia, implicando apenas em maior número de elétrons.

As idéias de Einstein foram comprovadas experimentalmente, de modo inequívoco, em 1914. Em 1921, Einstein recebeu o prêmio Nobel por sua teoria do efeito fotoelétrico.

Exercício 4.2

Radiação de freqüência igual a $8{,}00 \times 10^{14}$ Hz é capaz de provocar efeito fotoelétrico em sódio metálico.

a) Em que região do espectro essa radiação se situa ?

b) Qual é o seu comprimento de onda ?

c) Radiação de menor λ vai ejetar elétrons com maior ou menor energia cinética ?

d) O que acontecerá com a energia cinética dos elétrons se a intensidade da radiação incidente for dobrada ?

A expressão $E = h\nu$ reflete a proporcionalidade entre a energia dos fótons e a sua freqüência. Se voltarmos ao espectro eletromagnético, fig. 4.3, podemos ver por que a exposição demasiada aos raios X é tão mais perigosa do que, digamos, aos raios solares. Aqueles são muito mais energéticos ! Na verdade, devemos precaver-nos mesmo contra os raios solares, uma vez que, devido à sua componente ultravioleta, a exposição excessiva a esses raios causa o envelhecimento precoce da pele e pode mesmo originar câncer cutâneo.

4.4 O modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio

Na luz solar, as radiações distribuem-se numa faixa contínua de freqüências. Isso se torna evidente quando as radiações são dispersadas por um prisma, originando o conhecido espectro com as cores do arco-íris (fig. 4.3b).

Contrastando com a luz solar, as radiações emitidas por vapores a baixa pressão, submetidos a temperaturas ou diferenças de potencial elevadas, possuem apenas algumas freqüências, as quais são características de cada elemento.[2]

Por exemplo, o vapor de sódio, usado em lâmpadas para iluminação pública, possui um espectro constituído de diversas *raias*, cada uma com uma freqüência determinada. As raias mais intensas correspondem às freqüências de $5{,}093 \times 10^{14}$ Hz e $5{,}088 \times 10^{14}$ Hz. Desde que essas freqüências são tão próximas, a radiação emitida é aproximadamente *monocromática* — no caso, a cor é amarela.

2. Esse aspecto é, aliás, muito importante, na medida em que a **espectroscopia atômica** logo se tornou um poderoso instrumento analítico, capaz de indicar não só **quais** elementos estão presentes numa dada amostra, mas **em que quantidade**. Hoje, diversos métodos espectroscópicos fornecem informações incrivelmente detalhadas sobre a estrutura das moléculas e são rotineiramente usados tanto em pesquisa como em controle de processos industriais.

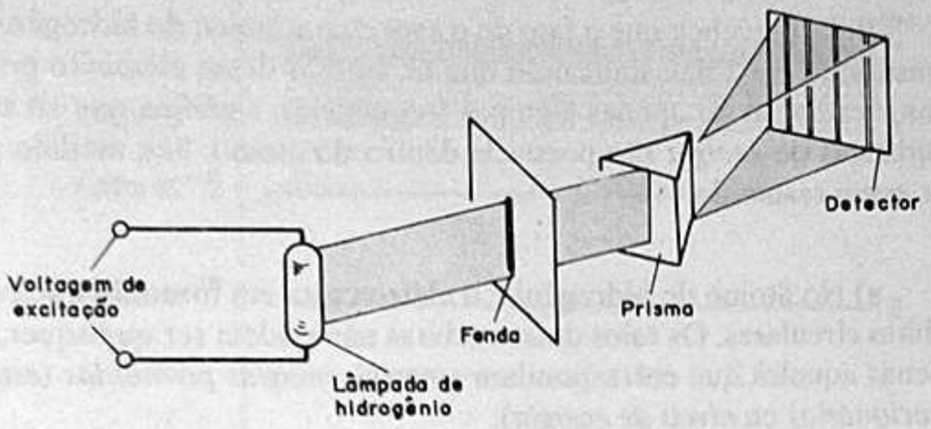


Figura 4.5. Montagem esquemática para obtenção do espectro do hidrogênio.

O hidrogênio, sendo o mais simples dos elementos, também exibe, como podia ser esperado, o espectro mais simples. Vejamos como ele pode ser obtido. Se uma descarga elétrica é passada numa ampola contendo hidrogênio gasoso sob condições apropriadas (fig. 4.5), alguns átomos são *excitados*, ou seja, ganham certa quantidade extra de energia. Quando retornam ao *estado fundamental* (aquele de energia mínima), emitem a energia extra na forma de radiação eletromagnética. Se essa radiação for colimada por uma fenda, dispersada por um prima e registrada em chapa fotográfica, obtém-se um espectro, formado por uma série de raias. A fig. 4.6 esquematiza o espectro do hidrogênio na região do visível. Verifica-se que o espaçamento entre as raias diminui e que a série converge para um limite em que $\lambda = 364{,}56$ nm.

Se bem que não se tenha percebido imediatamente, a descontinuidade dos espectros atômicos pode ser explicada pela quantização de energia proposta por Planck e invocada por Einstein na explicação do efeito fotoelétrico. Coube a Bohr, em 1914, a grande contribuição de reconhecer a aplicabilidade da idéia de quantização à estrutura atômica.

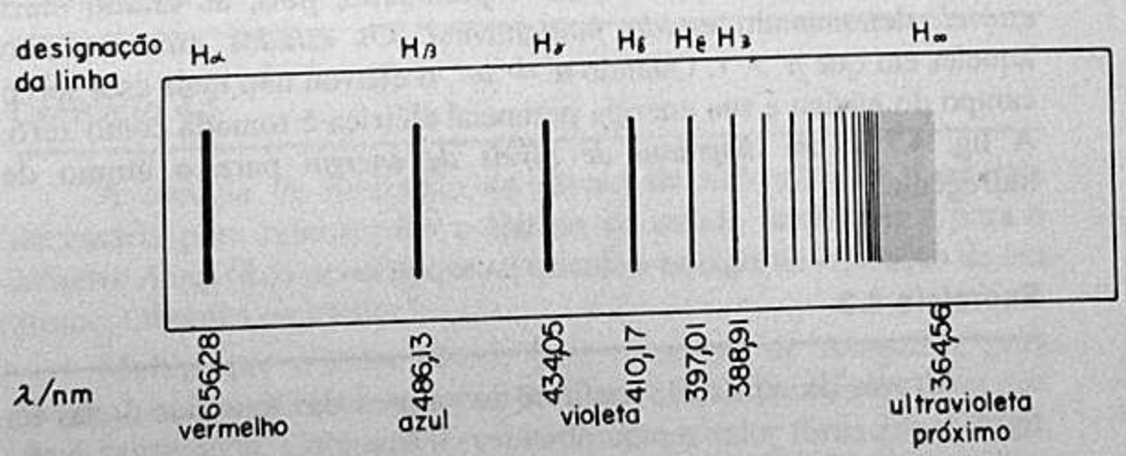


Figura 4.6. Espectro do hidrogênio na região do visível.

Bohr percebeu que o fato de o espectro atômico do hidrogênio ser constituído por raias, indicando que os átomos desse elemento podiam emitir radiação de apenas algumas freqüências, significa que só certas mudanças de *energia* são possíveis dentro do átomo. Seu modelo pode ser assim resumido:

a) No átomo de hidrogênio, o elétron gira em torno do núcleo em órbitas circulares. Os raios dessas órbitas não podem ser quaisquer, mas apenas aqueles que correspondam a certas *energias permitidas* (*estados estacionários* ou *níveis de energia*).

b) O elétron pode mudar de um estado estacionário para outro mediante emissão ou absorção de uma quantidade de energia igual à diferença de energia entre os estados. A freqüência da energia radiante envolvida na *transição eletrônica* é dada pela expressão

$$\Delta E = h\nu. \tag{4.4}$$

Sem nos preocuparmos com os detalhes do tratamento matemático, resulta, no modelo de Bohr, que as energias permitidas para o elétron, no átomo de hidrogênio, são dadas pela equação

$$E = -R_H\left(\frac{1}{n^2}\right) \tag{4.5}$$

onde R_H é uma constante, igual a $2{,}178719 \times 10^{-18}$ J, e n é um número inteiro característico de cada órbita permitida. Portanto, a cada valor de n corresponde uma órbita e um determinado *nível de energia*. São, pois, quantizados os níveis de energia no átomo. n foi denominado *número quântico principal*, podendo variar de 1 a ∞. Quando $n = 1$, a energia do elétron é mínima, correspondendo, pois, ao *estado mais estável*, denominado *estado fundamental*. Os *estados excitados* são aqueles em que $n > 1$. Quando $n = \infty$, o elétron não mais está sob o campo do núcleo e sua energia potencial elétrica é tomada como zero. A fig. 4.7 é um *diagrama de níveis de energia* para o átomo de hidrogênio.

Exercício 4.3

Através da eq. (4.5), confirme os valores das energias dadas na fig. 4.7.

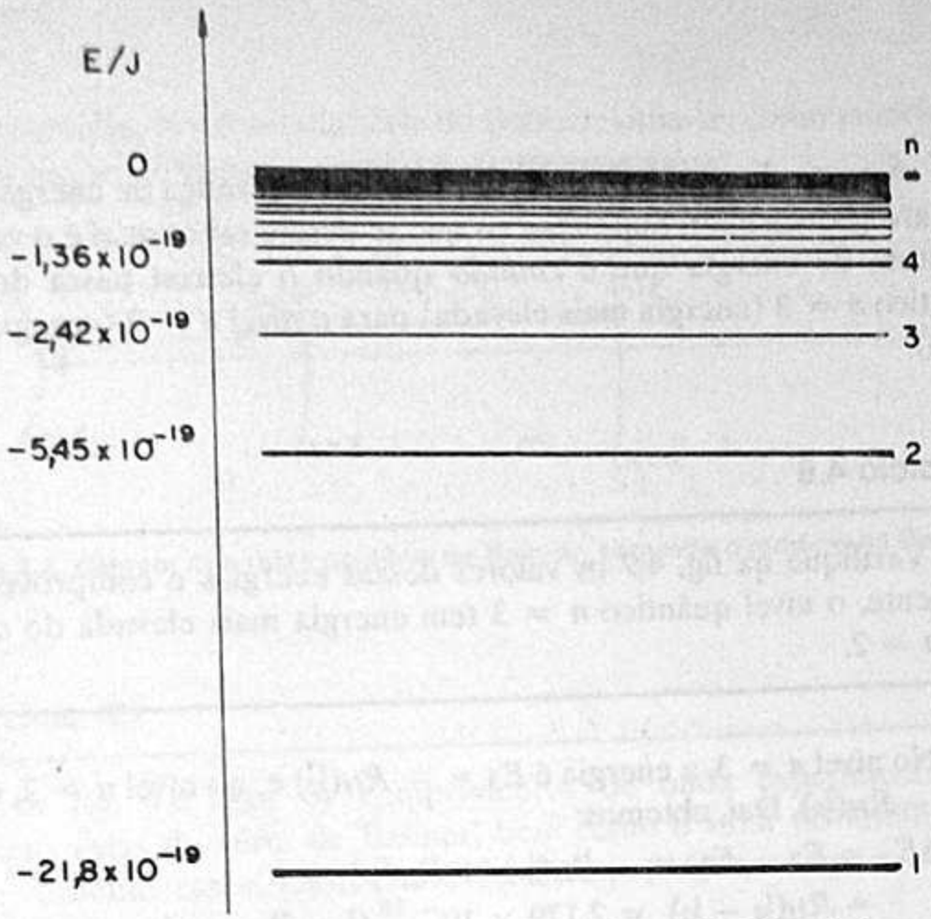


Figura 4.7. Diagrama de níveis de energia para o átomo de hidrogênio.

Observemos que, no diagrama, os valores das energias permitidas são considerados negativos. Isso ocorre porque, no infinito, a energia potencial do elétron, em relação ao núcleo, é considerada igual a zero. No átomo, o elétron é *mais estável* e, portanto, deve ter *menos energia* potencial. Ora, se no infinito sua energia potencial é nula e, no átomo, ela é menor, a conclusão que se impõe é que seus valores são *negativos*.

Exercício 4.4

Utilize a eq. (4.5) para mostrar que, no infinito, a energia do elétron é igual a zero.

Exercício 4.5

A energia de ionização do átomo de hidrogênio é a energia necessária para remover-lhe o elétron do estado fundamental para o infinito. A eq. (4.5) permite que se calcule a energia de ionização de *um* átomo. Obtenha esse valor.

Multiplique o valor obtido pela constante de Avogadro, para chegar à energia de ionização por mol, que é o modo mais usual em que ela é expressada. Compare o resultado com o valor fornecido na Tab. A.2, no Apêndice.

A partir da eq. (4.5) pode-se calcular a diferença de energia entre dois níveis quaisquer. Suponhamos que se deseje saber qual é o valor do quantum de energia que é *emitido* quando o elétron passa do nível quântico $n = 3$ (energia mais elevada) para o nível $n = 2$ (energia mais baixa).

Exercício 4.6

Verifique na fig. 4.7 os valores dessas energias e comprove que, realmente, o nível quântico $n = 3$ tem energia mais elevada do que o nível $n = 2$.

No nível $n = 3$, a energia é $E_3 = -R_H(\frac{1}{3^2})$ e, no nível $n = 2$, ela é $E_2 = -R_H(\frac{1}{2^2})$. Daí, obtemos:

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_3 - E_2 = -R_H(\tfrac{1}{3^2}) + R_H(\tfrac{1}{2^2}) = \\ &= R_H(\tfrac{1}{2^2} - \tfrac{1}{3^2}) = 2{,}179 \times 10^{-18}(\tfrac{1}{4} - \tfrac{1}{9}) = \\ &= 3{,}026 \times 10^{-19}\ \text{J}.\end{aligned}$$

Calculemos agora a freqüência e o comprimento de onda desse quantum de radiação. A freqüência pode ser obtida pela eq. (4.4), $\Delta E = h\nu$. Logo,

$$\nu = \Delta E/h = 3{,}026 \times 10^{-19}\ \text{J}/(6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J Hz}^{-1}) = 4{,}567\ \text{Hz}.$$

O comprimento de onda correspondente será calculado através da eq. (4.1), $c = \lambda\nu$:

$$\lambda = c/\nu = 2{,}998 \times 10^{8}\ \text{m s}^{-1}/(4{,}567 \times 10^{14}\ \text{Hz}) = 6{,}565 \times 10^{-7}\ \text{m}.$$

Como se pode ver pela fig. 4.6, esse comprimento de onda corresponde à raia H_α, na região do visível do espectro de emissão do hidrogênio.[3]

Bohr pôde, portanto, explicar a origem das raias do espectro, as quais resultam de transições entre níveis permitidos. Genericamente, se n_1 e n_2 representarem os números quânticos dos níveis inicial e final, respectivamente, sua diferença de energia será dada por

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -R_H\left(\frac{1}{n_2^2}\right) + R_H\left(\frac{1}{n_1^2}\right) = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right). \quad (4.6)$$

Foi exatamente essa expressão que usamos há pouco no cálculo da freqüência da raia H_α.

A fig. 4.8 representa as transições de níveis em que $n \geq 3$ para o nível $n = 2$, as quais deram origem ao espectro da fig. 4.6. A série de

3. A pequena diferença numérica é devida a aproximações nos valores das constantes físicas.

raias observada, denominada série de Balmer, situa-se, como mencionamos, na região do visível no espectro eletromagnético.

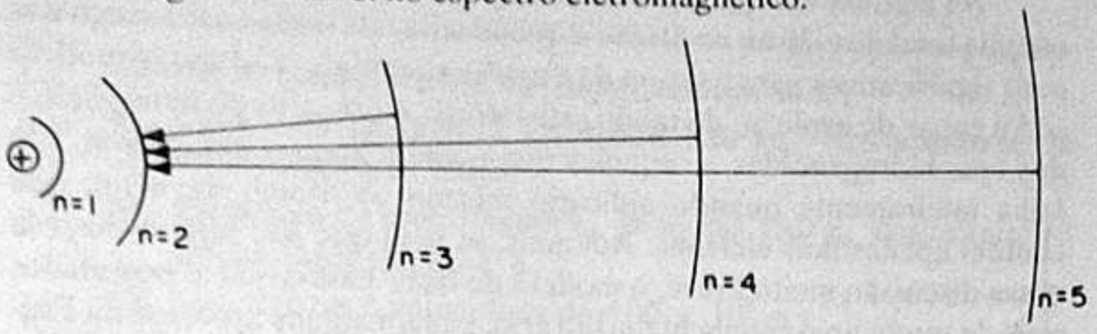


Figura 4.8. Origem das raias da série de Balmer, segundo o modelo de Bohr.

Exercício 4.7

A fig. 4.6 lista os comprimentos de onda experimentais de algumas raias da série de Balmer, bem como o valor do limite dessa série. Calcule esses valores através da eq. (4.6) e compare com as medidas experimentais.

O espectro do átomo de hidrogênio apresenta outras séries espectrais, além da série de Balmer. A série de Lyman está no ultravioleta e origina-se de transições de $n \geq 2$ para $n = 1$. Outras séries situam-se na região do infravermelho.

Exercício 4.8

As transições da série de Lyman envolvem energias maiores ou menores do que as das outras séries ? Justifique sua resposta sem, entretanto, efetuar cálculos numéricos.

Exercício 4.9

Em cada série espectral, as raias tendem para um limite. Na série de Balmer, a freqüência correspondente é de $8{,}224 \times 10^{14}$ Hz. Confirme esse valor mediante cálculos apropriados. Qual é o significado do limite de uma série ? Depois do limite, o espectro é contínuo. O que isso quer dizer?

Na medida em que o modelo de Bohr introduziu a idéia de que a energia total do elétron no átomo é quantizada, ele trouxe um avanço dos mais significativos para a teoria da estrutura atômica. Todavia, o modelo só foi capaz de explicar, de modo satisfatório, o espectro do hidrogênio e dos íons hidrogenóides – aqueles que contêm apenas um elétron. Ele falha inteiramente quando aplicado mesmo ao átomo de hélio, que contém apenas dois elétrons. Ademais, se bem que não seja óbvio pela nossa discussão muito breve, o modelo de Bohr baseia-se em postulados que, de modo aparentemente arbitrário, violam alguns aspectos da Física Clássica enquanto, ao mesmo tempo, obedecem a outros. A obra de Eisberg & Resnick (1974), se bem que em nível avançado, discute esse e outros aspectos da teoria quântica de modo muito claro e agradável.

4.5 Propriedades ondulatórias da matéria

O *aspecto dual* da radiação eletromagnética que, de início, deixou os cientistas perplexos, acabou tornando-se um conceito familiar. A *dualidade* está no fato de que, como vimos, sob certas circunstâncias, a energia radiante exibe comportamento ondulatório (na difração e interferência) e, em outras, comportamento de partícula (no efeito fotoelétrico, por exemplo).

Louis de Broglie, em sua tese de doutoramento em 1924, estendeu a teoria da dualidade à matéria, sugerindo que, da mesma forma que um fóton tem uma onda associada, também um corpo material em movimento tem a ele associada uma onda. Em condições apropriadas – que, na verdade, como veremos, só existem no mundo microscópico – as partículas exibem comportamento ondulatório. Segundo de Broglie, a eq. (4.3), $E = h\nu$, aplica-se tanto para a radiação quanto para a matéria. Além disso, a quantidade de movimento mv de uma partícula relaciona-se ao comprimento da onda associada através da equação

$$\lambda = h/mv. \tag{4.7}$$

Considerando o valor extremamente pequeno da constante de Planck, os comprimentos de onda de objetos macroscópicos são mínimos, não sendo possível detetar-lhes um comportamento ondulatório. Apenas quando a massa da partícula que se desloca torna-se também muito pequena, é que, a despeito de velocidades eventualmente altas, tornam-se observáveis efeitos característicos de movimentos ondulatórios, como a difração.

Calcule os comprimentos das ondas associadas a:

a) Uma bola de futebol, de massa 1,20 kg, deslocando-se à velocidade de 50 km/h.

b) Uma bala de metralhadora, de massa 10,0 g, deslocando-se à velocidade de 300 m s^{-1}.

c) Um elétron, à velocidade de $6{,}00 \times 10^{6}$ m s^{-1}.

Como se pôde ver pela resolução do exercício anterior, apenas a onda associada ao elétron tem um comprimento significativo. O valor obtido, $1{,}21 \times 10^{-10}$ m, é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios X (veja a fig. 4.3).

A natureza ondulatória do elétron foi demonstrada experimentalmente poucos anos depois de Broglie formular a sua hipótese.[4] Foi verificado, em 1927, que um feixe de elétrons, da mesma forma que os raios X, pode sofrer difração em redes cristalinas.

Como já mencionamos, o fenômeno de difração é característico de movimentos ondulatórios. Vejamos brevemente em que ele consiste. Quando uma onda passa por uma pequena abertura, ela sofre *difração* e se *espalha* (fig. 4.9). No caso de duas aberturas, separadas por uma distância da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda da radiação, vai ocorrer *interferência* entre as radiações emergentes, que poderá, no caso da luz visível, ser observada em um anteparo. Nota-se uma *figura de difração*, constituída por uma série de zonas claras e escuras.

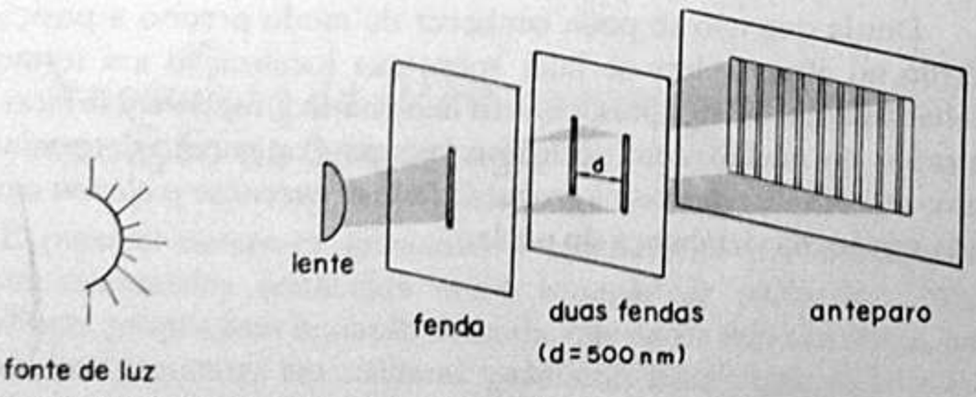


Figura 4.9. Difração de radiação por duas aberturas paralelas.

Daremos mais alguns detalhes sobre os fenômenos de interferência quando estivermos estudando a teoria dos orbitais moleculares, no Cap. 6. No momento, queremos apenas deixar claro que a difração que foi observada com elétrons não pode ser explicada como resultante de um movimento de partículas. É forçosa, portanto, a admissão de com-

4. De Broglie recebeu o prêmio Nobel em 1929.

de comportamento ondulatório para os elétrons.

A técnica de difração de elétrons foi desenvolvida e hoje é uma importante ferramenta na determinação de estruturas moleculares e no estudo de objetos de dimensões muito reduzidas.

Exercício 4.11

Considere o desenvolvimento das idéias sobre as radiações emitidas por corpos aquecidos, sobre o efeito fotoelétrico, o modelo de Bohr e ondas de matéria. Foram os experimentos que levaram às concepções teóricas, a teoria que sugeriu experimentos ou ambos ocorreram ?

Paralelamente à evolução das idéias sobre o comportamento dual da matéria e da radiação eletromagnética, Heisenberg[5] enunciou o seu famoso *princípio da incerteza*, que é também fundamental para o compreensão do comportamento dos sistemas quânticos. De acordo com o princípio, *é impossível determinar, de modo exato e simultâneo, a energia de uma partícula e a sua posição*.

Deixa, pois, de existir o *determinismo* da Mecânica Clássica: nessa, do ponto de vista teórico, desde que se conheça a posição e a energia de uma partícula num sistema isolado, podem-se prever exatamente os valores dessas variáveis em qualquer momento posterior. Na teoria quântica, isso não ocorre, pois, de acordo com o princípio, é *impossível conhecer-se exatamente o presente*.

Desde que não se pode conhecer de modo preciso a posição do elétron no átomo, deve-se falar sobre sua localização em termos de probabilidades. Não é, pois, correto imaginá-lo girando em órbitas fixas ao redor do núcleo, com posição e energia exatamente determinadas. Deve-se, em vez, referir-se à *probabilidade de encontrar o elétron* em uma dada região, na vizinhança do núcleo.

Exercício 4.12

Discuta a seguinte afirmativa: É importante salientar que o princípio da incerteza nada tem a ver com qualidade e técnicas instrumentais. Pelo fato de o observador *interferir* com o sistema que ele observa, há um *limite inerente* na precisão da medida feita.

5. Werner Heisenberg (1901-1976), um dos grandes nomes da Física do século XX, recebeu o prêmio Nobel em 1932.

A expressão matemática do princípio da incerteza[6] envolve a constante de Planck. De novo, devido ao pequeno valor dessa constante, o princípio não é observável no mundo macroscópico, em que as massas dos corpos são relativamente grandes. Torna-se, porém, extremamente importante nos sistemas muito pequenos.

O desenvolvimento da teoria da estrutura eletrônica do átomo, como esquematizado nas seções anteriores, constitui-se o que agora se chama a "velha teoria quântica". A partir dela, originou-se uma teoria mais ampla, a moderna Mecânica Quântica ou Mecânica Ondulatória, que incorpora a natureza ondulatória do elétron e o seu comportamento probabilístico.

Em 1926, foi publicada a famosa equação de Schrödinger. Antes, porém, de abordarmos a descrição do átomo que dela resulta, dediquemos um pequeno espaço a algumas considerações de Feynman *et alii* (1962)[7] sobre os fenômenos em escala atômica.

> "Sendo o comportamento atômico tão diferente da experiência ordinária, é muito difícil acostumar-se com ele, que parece peculiar e misterioso a todos, tanto ao físico principiante quanto ao experiente. Mesmo os especialistas não o entendem como gostariam, e é perfeitamente razoável que não possam fazê-lo, uma vez que toda a experiência humana direta e toda intuição humana aplicam-se a objetos grandes. Sabemos como os objetos grandes vão comportar-se, mas as coisas numa escala pequena simplesmente não se comportam da mesma forma."

4.6 A descrição do átomo de hidrogênio pela equação de Schrödinger

É possível descrever movimentos ondulatórios por um tipo de equação matemática conhecida como *equação de onda*. Em 1926, Schrödinger propôs uma equação de onda, que agora tem seu nome, para descrever partículas em sistemas quânticos. Essa equação leva em conta a natureza ondulatória das partículas, de acordo com de Broglie, e seu comportamento probabilístico, à luz do princípio de incerteza de Heisenberg.

Por comparação com equações de onda clássicas, pode-se mostrar que a equação de Schrödinger é plausível. Ela não pode, todavia, ser *derivada* da Física Clássica, uma vez que é uma equação que trata de

6. $\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}$, onde Δx é a incerteza na posição e Δp, a incerteza na quantidade de movimento.

7. Richard P. Feynman, prêmio Nobel de Física em 1965, foi um dos mais brilhantes físicos contemporâneos. A tradução dessa citação foi feita pelo autor.

fenômenos *quânticos*. Deve ser aceita como uma lei fundamental da natureza, à semelhança das leis da Termodinâmica. E, como essas, justifica-se ao predizer de modo correto os resultados experimentais.

Cada solução da equação de onda é chamada *função de ondas* [8] e é representada pela letra grega ψ (psi). Já que a equação de Schrödinger descreve sistemas físicos reais – no caso que nos interessa, é o elétron no átomo – certas condições devem ser impostas às funções de onda para que elas sejam aceitáveis. Ou seja, *elas devem ter significado físico*.

Isso pode ser melhor compreendido, se fizermos uma analogia com uma equação que, resolvida, dá o número de alunos em uma sala de aula. As soluções dessa equação só serão *válidas*, ou seja, só farão sentido, se forem inteiras, reais e positivas. Não pode haver um número fracionário de alunos, nem número imaginário ou negativo ...

Exercício 4.13

Na resolução de três problemas, x, y e z são as incógnitas que representam, respectivamente, uma massa de certa substância, o calor envolvido numa reação química e o número atômico de um elemento. Para cada uma das opções abaixo, discuta se os valores numéricos das respostas são válidos:

a) $x = 100$ g; $y = 245$ kJ mol^{-1}; $z = 37$
b) $x = -8$ g; $y = -20$ kJ mol^{-1}; $z = -3$
c) $x = 7{,}9$ g; $y = 99{,}3$ kJ mol^{-1}; $z = 17{,}5$.

Pois bem. Sem nos preocuparmos com o método, aceitemos que a equação de Schrödinger para o átomo de H pode ser formulada e resolvida. Para que as funções de onda sejam soluções válidas, impõem-se as condições de serem contínuas, finitas e unívocas. Aparecem naturalmente na resolução *três números quânticos*: n, l e m_l. Cada um corresponde, respectivamente, à quantização de três quantidades observáveis: *energia* do elétron, sua *quantidade de movimento angular* e a *componente, segundo o eixo z, da quantidade de movimento angular*.

Antes de prosseguirmos, façamos umas poucas considerações sobre essas três quantidades que acabamos de mencionar. Elas são praticamente as únicas que, podendo ser usadas para descrever o elétron no átomo, permanecem constantes em quase todas as circunstâncias. Assim, a maioria dos experimentos nesses sistemas objetiva obter a energia total do elétron (geralmente, medidas espectroscópicas) e a sua quanti-

8. Mais exatamente, autofunção. Veja Eisberg & Resnick (1974), Cap. 5.

dade de movimento angular (medidas magnéticas).[9] Da *quantização da energia total do elétron*, resulta *n, o número quântico principal*. Como sabemos, n pode ter qualquer valor inteiro positivo, de 1 a ∞. Esse é um resultado análogo ao do modelo de Bohr, porém surgiu naturalmente da resolução da equação de Schrödinger e da realidade física que ela descreve. Como no modelo de Bohr, n especifica a energia total do elétron no átomo, através da eq. (4.5), $E = -R_H(\frac{1}{n^2})$ Schrödinger pôde *derivar* essa relação diretamente da resolução da equação de ondas, o que se constituiu num argumento poderoso a favor de sua teoria quântica. A eq. (4.5), como vimos, dá resultados em excelente concordância com os valores experimentais obtidos espectroscopicamente.

l, o *número quântico azimutal* ou *secundário*, resulta da quantização da quantidade de movimento angular orbital L do elétron:

$$L = (\tfrac{h}{2\pi})\sqrt{l\ (l+1)}. \tag{4.8}$$

l só pode ter valores inteiros e positivos, variando de 0 a $n-1$. (Em sistemas polieletrônicos, a energia do elétron é determinada não só pelo valor de n, mas também pelo valor de l, como explicaremos mais adiante).[10]

O terceiro número quântico, m_l, resulta da quantização de L_z, a componente da quantidade de movimento angular orbital do elétron segundo um eixo de referência, geralmente tomado como o eixo z:

$$L_z = (\tfrac{h}{2\pi})m_l \tag{4.9}$$

Os valores de m_l são números inteiros, variando de $-l$ a $+l$, inclusive zero. Ele é denominado *número quântico magnético*, porque, na presença de um campo magnético externo, a energia do elétron depende dele também.

Experimentalmente, essa dependência pode ser comprovada pelo desdobramento de raias, quando o espectro atômico é obtido sob a influência do campo externo. Ora, se uma raia, que corresponde a uma transição específica, é desdobrada em mais de uma, significa que os *níveis de energia* do elétron também sofreram desdobramento.

Vejamos agora qual é o significado da função de ondas ψ. Em primeiro lugar, devemos dizer que ψ depende da *posição* da partícula, ou seja, de suas *coordenadas*. Se as coordenadas usadas forem cartesianas, podemos escrever que $\psi = f(x,y,z)$.

Nos sistemas quânticos, ψ não tem um significado físico direto. Entretanto, ψ^2 é interpretado como uma *densidade de probabilidade*,[11] ou seja, a probabilidade de encontrar o elétron dividida pelo elemento de volume dV

9. Se bem que não seja fundamental para nossa discussão, o leitor interessado poderá encontrar, em qualquer livro de Mecânica, uma explicação sobre quantidade de movimento angular e suas componentes segundo os eixos coordenados.

10. Se efeitos relativísticos forem levados em conta, verifica-se que a energia depende dos valores de l, mesmo no átomo de H. Dessa dependência resulta a chamada estrutura fina do espectro — um desdobramento de raias observado com instrumentos de alto poder de resolução.

11. Desde que ψ pode ser complexa, a densidade de probabilidade é mais apropriadamente escrita como $\psi\psi^* = |\psi|^2$.

em torno de um determinado ponto no espaço de coordenadas x, y e z. Dessa forma, $\psi^2 dV$ dá a probabilidade de encontrar o elétron nesse elemento de volume dV.

Associa-se freqüentemente a *densidade de probabilidade* com *densidade eletrônica*. Essa última *não* é um conceito preciso na Mecânica Quântica. Entretanto, na medida em que a expressão "densidade eletrônica" é muito usada em Química, prosseguiremos empregando ambos os termos, mais ou menos como sinônimos.

Acreditamos ser apropriado terminar esta Seção com um resumo do que foi exposto. A equação de Schrödinger descreve o comportamento do elétron no átomo. Ela só tem soluções aceitáveis para certos valores da energia total, significando, pois, que a energia do elétron é *quantizada*. $\psi^2 dV$ dá a probabilidade de encontrar o elétron num elemento de volume dV. Os números quânticos n, l e m_l, cada um correspondendo à quantização de uma quantidade observável, resultam da resolução da equação.

Dizemos, pois, que a equação de Schrödinger *descreve o elétron* porque, através dela, podem-se calcular as energias permitidas e as probabilidades de encontrá-lo nas diversas regiões do átomo.

4.7 Níveis, subníveis e orbitais

Um *nível de energia* é definido pelo conjunto das funções de onda ψ com um dado valor do número quântico principal n. Assim, o nível quântico $n = 3$ corresponde ao conjunto de ψ's para os quais $n = 3$. Como vimos, n especifica a energia total do elétron.

Cada combinação permitida de n e l define um *subnível*. Portanto, os subníveis de um dado nível são constituídos pelas funções de onda ψ com um certo valor de n, mas de l diferentes. Há n subníveis em um dado nível, de acordo com os n valores de l (que pode assumir os valores de *zero* a $n-1$).

Os subníveis, por razões históricas, não são geralmente designados por números, mas pelas letras *s, p, d, f, g* ... (continuando alfabeticamente), que correspondem a $l = 0, 1, 2, 3, 4, \ldots$, respectivamente. Daí, os valores de n e l de um elétron serem designados pela notação nl, em que n é substituído pelo seu valor numérico e l pela letra correspondente. Há, por exemplo, 3 subníveis no nível $n = 3$: $3s$ ($l = 0$), $3p$ ($l = 1$) e $3d$ ($l = 2$).

Exercício 4.14

Quais são os subníveis associados ao nível $n = 5$? Correlacione as letras simbolizando os subníveis aos valores correspondentes do número quântico azimutal.

Finalmente, cada combinação permitida de n, l e m_l corresponde a um *orbital*. Assim, em um subnível de um dado nível, os orbitais são as funções de onda ψ com diferentes valores de m_l. O subnível $2p$, por exemplo, contém 3 orbitais, correspondentes aos 3 valores de m_l (0 e $\pm$ 1). A Tab. 4.1 relaciona os valores permitidos de n, l e m_l, até $n = 4$, bem como as designações dos respectivos subníveis e o número correspondente de orbitais.

Se bem que tenhamos definido orbital como uma função de ondas, ele pode também ser associado a uma densidade de probabilidade, ψ^2. Essa densidade varia no espaço com a direção e com a distância ao núcleo. Faz-se, então, corresponder aos orbitais *regiões* de maior densidade de probabilidade, cada uma com *forma*, *tamanho* e *orientação* características.

Resulta, pois, que os orbitais têm também o significado físico de *regiões do espaço*, que podem ser ocupadas pelos elétrons, cujas energias são determinadas, como vimos, pelo número quântico principal.[12]

Tabela 4.1. Valores permitidos de n, l e m_l, designação dos subníveis e número de orbitais.

nível	subnível	designação do subnível	valores de m_l	número de orbitais
$n = 1$	s $(l = 0)$	$1s$	0	1
$n = 2$	s $(l = 0)$	$2s$	0	1
	p $(l = 1)$	$2p$	0, $\pm$ 1	3
$n = 3$	s $(l = 0)$	$3s$	0	1
	p $(l = 1)$	$3p$	0, $\pm$ 1	3
	d $(l = 2)$	$3d$	0 $\pm$1, $\pm$ 2	5
$n = 4$	s $(l = 0)$	$4s$	0	1
	p $(l = 1)$	$4p$	0, $\pm$ 1	3
	d $(l = 2)$	$4d$	0, $\pm$1, $\pm$ 2	5
	f $(l = 3)$	$4f$	0, $\pm$ 1, $\pm$ 2, $\pm$ 3	7

12. Exceto as ressalvas já feitas com relação a efeitos relativísticos e a sistemas polieletrônicos.

Exercício 4.15

Quais das seguintes combinações de números quânticos são aceitáveis ? Para aquelas que o forem, escreva as designações dos subníveis. Tente resolver este exercício sem consultar a Tab. 4.1.

a) $n = 4$, $l = 2$, $m_l = -2$
b) $n = 3$, $l = -2$, $m_l = 1$
c) $n = 3$, $l = 1$, $m_l = 2$
d) $n = 9$, $l = 0$, $m_l = 0$
e) $n = 2$, $l = 2$, $m_l = -2$.

A forma de um orbital é definida por l, enquanto m_l determina sua orientação. Na ausência de campos externos, todas as orientações dos orbitais em um dado subnível são equivalentes e suas energias, idênticas. Diz-se, então, que os orbitais são *degenerados* ou que eles correspondem a *estados degenerados*.

Na próxima Seção, abordaremos as *representações* dos orbitais, onde, seguramente, ficará mais clara a questão de suas formas, orientações e tamanhos, pontos importantes para o bom entendimento das ligações químicas.

4.8 Representação dos orbitais

Os orbitais podem ser representados graficamente de diversos modos. Como veremos, essas representações são muito úteis, na medida em que nos ajudam a "visualizá-los" e a compreender melhor como eles se combinam para formar as ligações químicas. Eis os principais tipos de representação:

- diagramas de superfícies limites;
- gráficos de ψ e de ψ^2 em função da distância ao núcleo;
- diagramas de "nuvens de densidade eletrônica";
- mapas de densidade eletrônica constante.

Os diagramas de superfícies limites são, provavelmente, o meio mais usado para a representação gráfica dos orbitais (fig. 4.10). Para cada orbital, a superfície une pontos que têm um determinado valor de ψ^2. Ela é escolhida de modo a delimitar uma região que engloba uma fração significativa (digamos, 90 %) da densidade eletrônica total do orbital. Normalmente, os orbitais são desenhados de modo mais esquemático, como ilustrado na fig. 4.11.

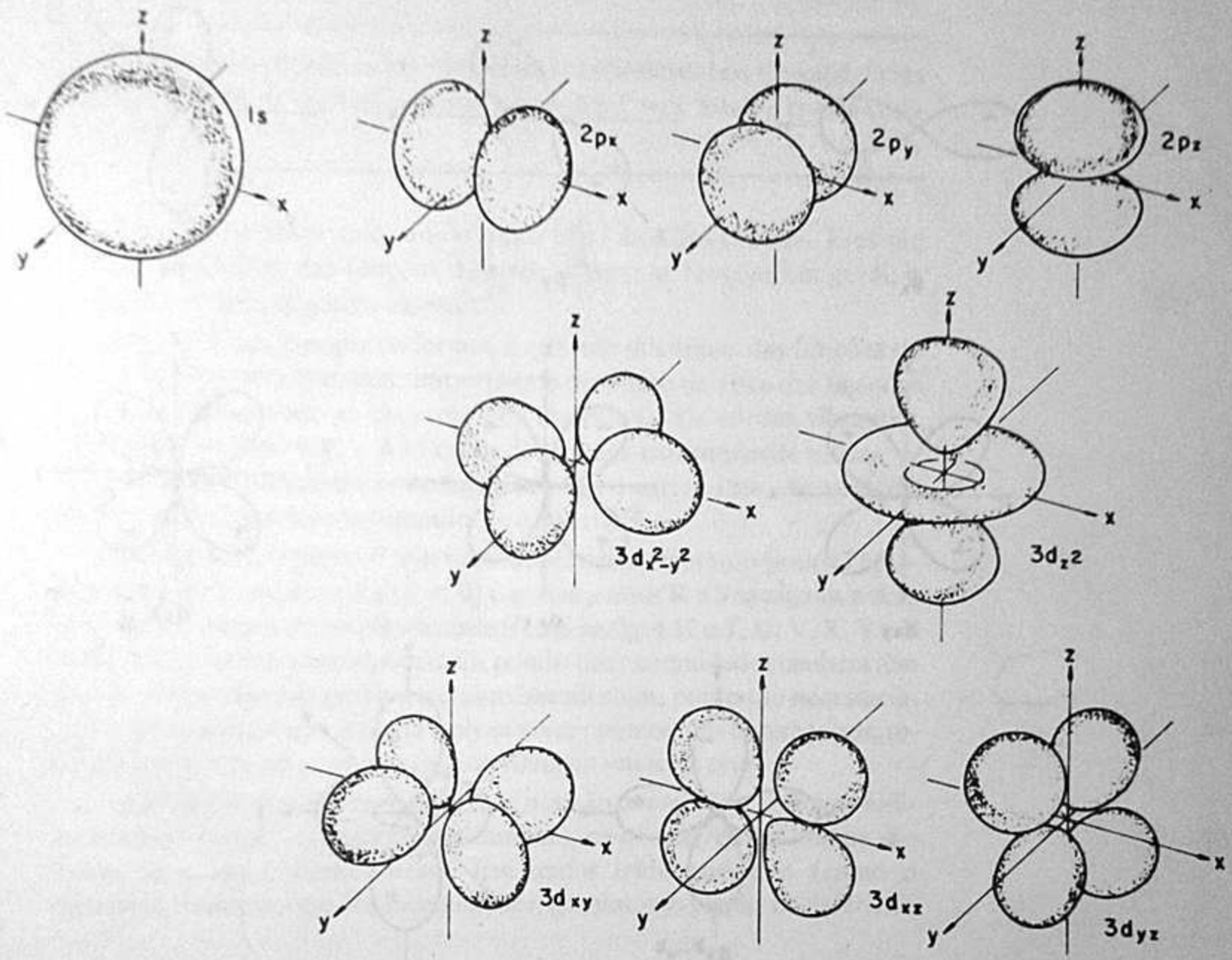


Figura 4.10. Diagramas de superfícies limites para os orbitais 1s, 2p e 3d.

Podemos observar pelas figs. 4.10 e 4.11, que:

a) O orbital 1*s* tem simetria esférica.

b) Os orbitais 2*p* têm a forma de halteres e são constituídos por dois lobos orientados segundo os eixos cartesianos.

c) Três dos orbitais 3*d* ($3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$) têm seus lobos orientados segundo as bissetrizes dos eixos; o orbital $3d_{x^2-y^2}$ tem os lobos segundo os eixos *x* e *y*; o orbital $3d_{z^2}$ tem 2 lobos na direção do eixo *z* e um toróide de revolução segundo o plano *xy*.

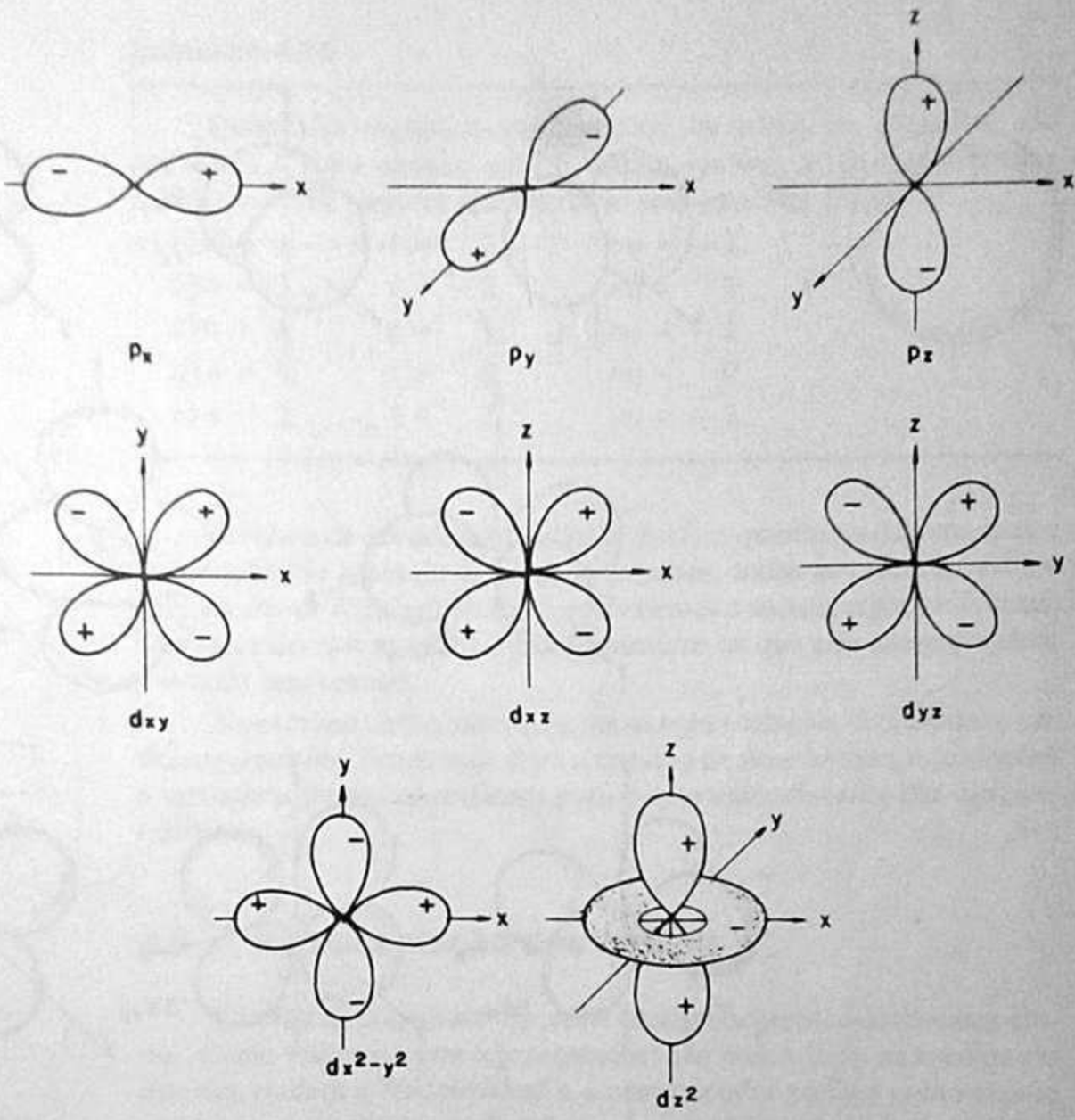


Figura 4.11. Diagramas esquemáticos de superfícies limites para os orbitais 2p e 3d.

Exercício 4.16

Quais são os símbolos dos orbitais compreendidos:

a) no nível $n = 1$, subnível $l = 0$?

b) no nível $n = 3$, subnível $l = 2$?

c) no nível $n = 2$?

Inclua, nos símbolos, se apropriado, os índices inferiores.

Exercício 4.17

Utilizando coordenadas cartesianas, faça desenhos de superfícies limites dos orbitais especificados por $n = 3$ e $l = 2$. Situe e rotule cada um deles.

Podem ser observados ainda *sinais* nos lobos dos orbitais. Eles são os *sinais algébricos* das funções de onda. Como as funções em geral, ψ pode ser positivo, negativo ou nulo.[13]

Para melhor compreendermos a questão dos sinais das funções de onda, que são extremamente importantes do ponto de vista das ligações químicas, retornemos ao exemplo unidimensional de cordas vibrantes. As cordas das figs. 4.12 e 4.13 estão presas nas extremidades e suas vibrações são consideradas em relação aos eixos cartesianos. As *amplitudes* são os deslocamentos segundo o eixo vertical.

Na fig. 4.12, o ponto P tem uma amplitude de vibração positiva ($\psi > 0$), o ponto Q a tem negativa ($\psi < 0$) e as dos pontos R e S são iguais a zero ($\psi = 0$). Os pontos de amplitude nula (R e S na fig. 4.12 e T, U, V, X, Y e Z na fig. 4.13) são denominados *nós*. Os pontos das extremidades também têm $\psi = 0$, porém não são geralmente considerados nós, pois estão necessariamente presentes, já que a corda é presa nesses pontos. Observemos que, *toda vez que há um nó, a amplitude ψ da vibração muda de sinal.*

Em sistemas *unidimensionais*, os nós são *pontos*. Em sistemas bidimensionais (como o couro de um tambor), os nós ou *regiões nodais* são linhas retas ou circunferências. Em ondas tridimensionais (como o elétron no átomo), os nós são *superfícies*, geralmente planas ou esféricas.

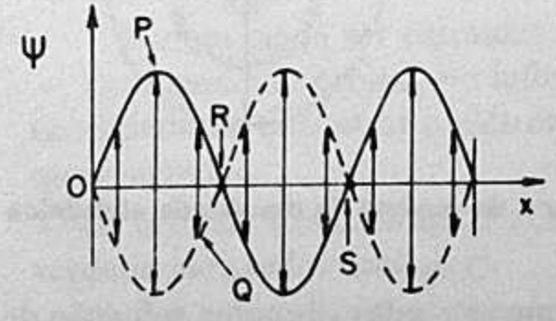


Figura 4.12. Corda vibrante.

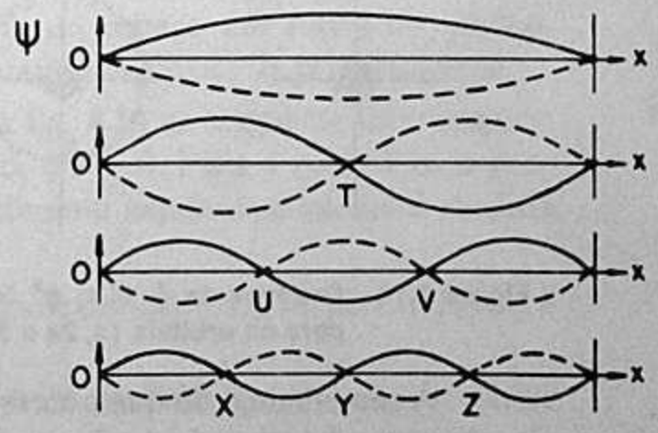


Figura 4.13. Algumas vibrações possíveis de uma corda.

13. Ou imaginário.

Considerando de novo as figs. 4.10 e 4.11, podemos notar que cada orbital $2p$ tem um plano nodal perpendicular ao eixo segundo o qual ele se orienta. Assim, o plano nodal do orbital $2p_x$ é o plano yz. Quatro dos orbitais $3d$ têm 2 planos nodais mutuamente perpendiculares. O orbital $3d_{xy}$, por exemplo, tem como planos nodais os planos xz e yz. A região nodal do orbital $3d_{z^2}$ é uma superfície cônica de revolução.

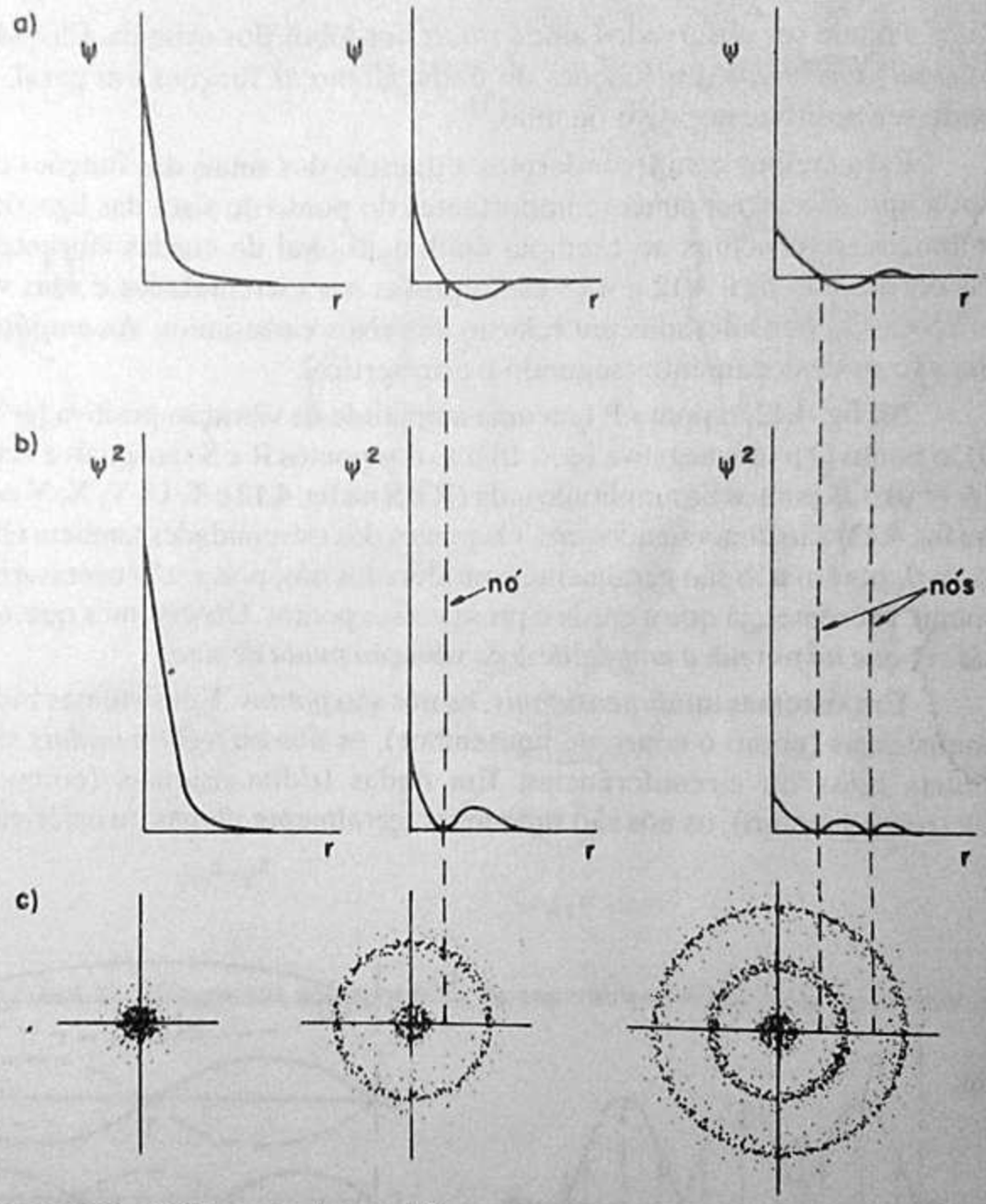


Figura 4.14. Gráficos de $\psi \times r$, $\psi^2 \times r$ e de nuvens de densidade eletrônica para os orbitais 1s, 2s e 3s.

À semelhança do que ocorre com as cordas vibrantes, a função de ondas ψ também muda de sinal toda vez que há um nó (fig. 4.11). Insistimos que esses são *sinais algébricos* da função de ondas original. É óbvio que eles nada têm a ver com a carga do elétron, que é negativa, nem com a probabilidade de encontrar elétrons. Essa não pode ser negativa: como qualquer probabilidade, a de encontrar o elétron varia de zero a +1. Nas

regiões nodais, ela é nula, uma vez que $\psi = 0$ (por definição), do que resulta $\psi^2 = 0$. Uma probabilidade igual a 1 indica a certeza. Se considerarmos o átomo de H no estado fundamental, a probabilidade de encontrar o elétron no orbital 1*s* é igual a 1.

A fig. 4.14 apresenta, para os orbitais 1*s*, 2*s* e 3*s*, os gráficos de $\psi \times r$, $\psi^2 \times r$ e nuvens de densidade eletrônica. Na fig. 4.14a, está representada a função $\psi = f(r)$, onde r é a distância ao núcleo.[14]

No caso das funções de onda, as expressões matemáticas são complicadas. Como exemplo, a mais simples delas, para o orbital 1*s*, é a seguinte:

$$\psi_{1s} = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{a_o}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_o}} \qquad (4.10)$$

(a_o é uma constante, igual ao raio da primeira órbita de Bohr, e $e = 2{,}718...$ é a base dos logaritmos naturais).

Não obstante as expressões matemáticas das funções serem complicadas, para se traçar um gráfico de $\psi \times r$, o procedimento é o usual: calculam-se os ψ's para uma série de valores de r, locam-se os pontos e desenha-se a curva. Considerações análogas prevalecem para os gráficos de $\psi^2 \times r$, fig. 4.14b.

Exercício 4.18

Qual é o valor de ψ para $r = \infty$ no orbital 1*s* ?

Os diagramas de "nuvens de densidade eletrônica" (fig. 4.14c) permitem "visualizar" os orbitais mais facilmente. São semelhantes aos diagramas de superfícies limites (fig. 4.10 e 4.11), na medida em que dão as formas dos orbitais. Todavia, são mais informativos, pois mostram como a densidade de probabilidade varia no espaço em torno do núcleo. Quanto mais escura uma região, maior a densidade de probabilidade.

Podem ainda ser extraídas da fig. 4.14 as seguintes informações:

— Para *qualquer* orbital, no infinito, $\psi^2 = 0$. Para o orbital 1*s*, a probabilidade de encontrar o elétron diminui exponencialmente à medida que r aumenta.

— Os orbitais atômicos 1*s*, 2*s* e 3*s* são esfericamente simétricos. (Isso é verdade para *todos* orbitais *s*).

— Os orbitais aumentam de tamanho à medida que n aumenta. (Essa observação vale para qualquer orbital: *n é uma medida do tamanho do orbital*).

— As regiões nodais correspondem aos pontos em que ψ e ψ^2 são iguais a zero. O orbital 1*s* não possui regiões nodais; o orbital 2*s* possui uma *esfera nodal* e o 3*s*, duas esferas nodais.

14. A dependência da função de ondas em relação à posição da partícula é mais comumente expressada em termos das coordenadas polares r, θ e ϕ.

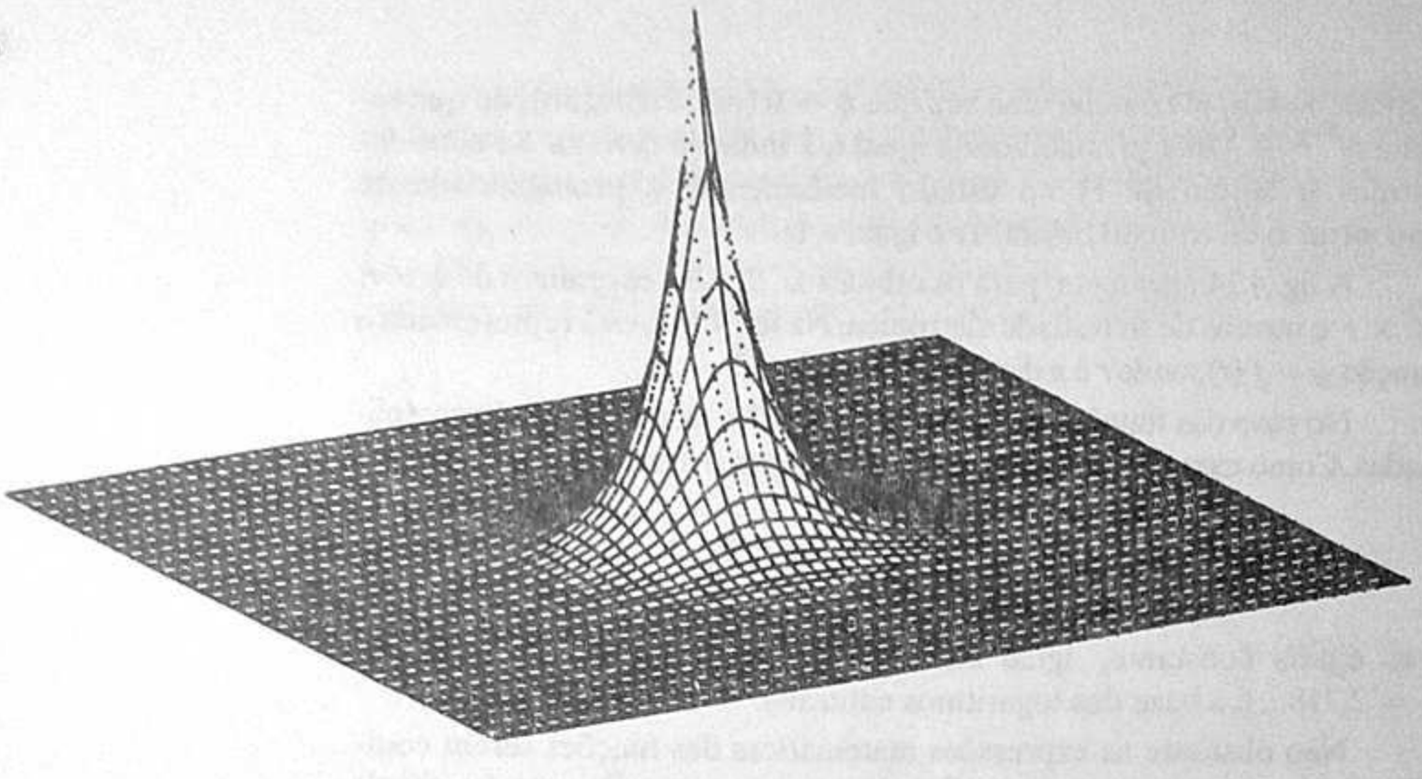


Figura 4.15. Projeção tridimensional de $\psi \times r$ para o orbital 1s.

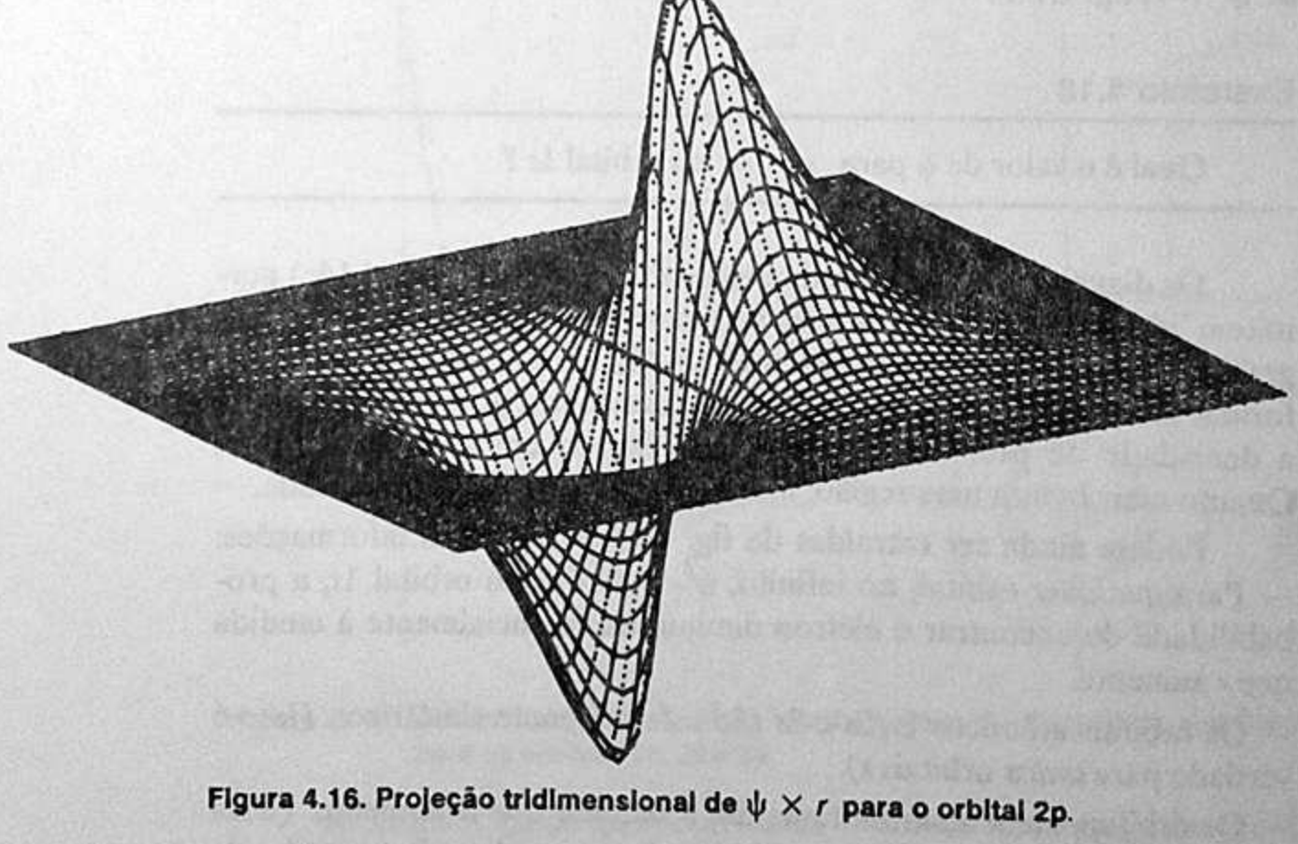


Figura 4.16. Projeção tridimensional de $\psi \times r$ para o orbital 2p.

Exercício 4.19

Considere a eq. 4.5, $E = -R_H(\frac{1}{n^2})$, e o fato de que o módulo da energia de interação eletrostática diminui com o aumento da separação entre as cargas. Mostre que n é uma medida do tamanho do orbital, ou

seja, que a distância média do elétron ao núcleo aumenta com n.

(Sugestão: escreva a eq. (4.5) e a equação para a energia de interação eletrostática entre duas cargas de sinais opostos na forma de *proporções*. Para a interação eletrostática, isso seria $E \alpha r^{-1}$. Combine as duas expressões).

Exercício 4.20

Utilizando a eq. (4.10), mostre que ψ não se anula exceto para $r = \infty$, ou seja, que o orbital 1*s* não tem, de fato, regiões nodais.

Desde que o átomo é um sistema tridimensional, seria conveniente se também se dispusesse de representações de $\psi \times r$ e de $\psi^2 \times r$ em três dimensões. Estritamente falando, isso não é possível numa página de livro, que só tem duas dimensões. Todavia, as *projeções* tridimensionais das figs. 4.15 e 4.16 ajudam a melhor visualizar no espaço a dependência dessas funções em relação a r.

O quarto tipo de representação gráfica de orbitais, que mencionamos no início desta Seção, é constituído pelos mapas de densidade de probabilidade constante. Esses mapas, quantitativamente precisos, apresentam um conjunto de linhas que unem os pontos que têm uma mesma densidade de probabilidade (fig. 4.17).[15]

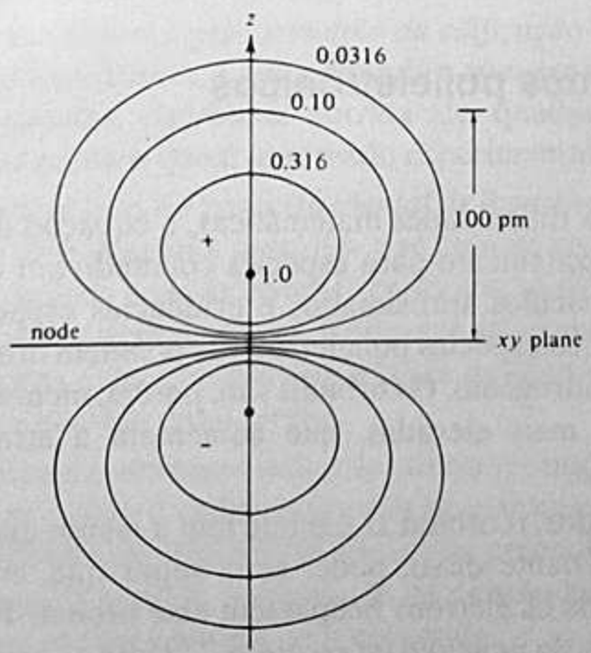


Figura. 4.17. Mapa de densidade de probabilidade constante para o orbital $2p_z$ do carbono. [Reproduzido, com permissão, de Ogryzlo, E. A. & Porter, G. B. *J. Chem. Educ., 40*: 258, 1963. Copyright (c) 1963, American Chemical Society].

15. São, portanto, análogos aos mapas de curvas de nível, cujas linhas ligam os pontos de mesma altitude.

Para efeito de comparação, mostramos na fig. 4.18 o diagrama de nuvens de densidade eletrônica, correspondente ao mesmo orbital $2p_z$ da fig. 4.17.

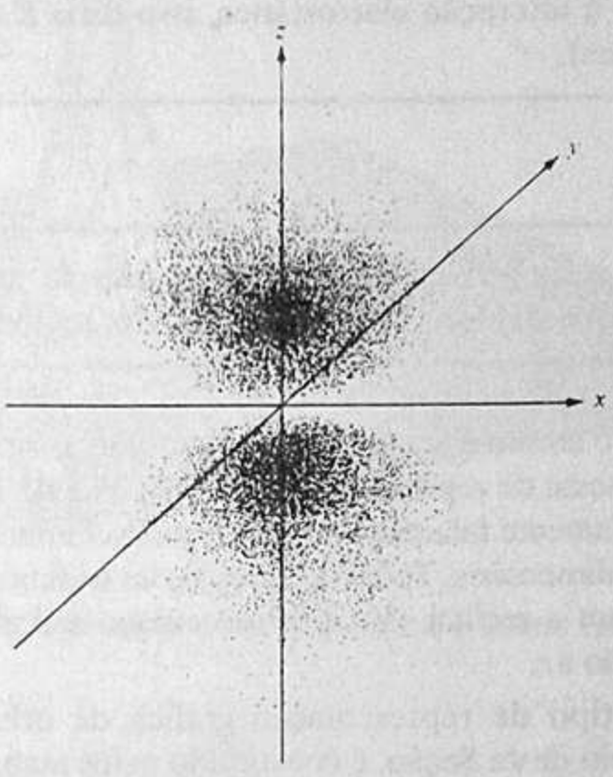


Figura 4.18. Diagrama de nuvem de densidade eletrônica para o orbital $2p_z$.

4.9 Átomos polieletrônicos

Devido a dificuldades matemáticas, a equação de Schrödinger só foi resolvida exatamente para espécies contendo *um* elétron (H, He^+, Li^{2+}, etc.). Cálculos aproximados e evidências espectroscópicas indicam, todavia, que espécies polieletrônicas possuem orbitais análogos aos do átomo de hidrogênio. Os orbitais são, porém, menores, devido às cargas nucleares mais elevadas, que aumentam a atração eletrostática núcleo-elétrons.

Entre todos, o orbital 1*s* é o que tem a menor energia, ou seja, é o mais estável. Diante disso, poder-se-ia supor que, em espécies polieletrônicas, *todos* os elétrons ocupassem esse orbital. Tal não ocorre e a explicação vem do *princípio de exclusão de Pauli*.

Antes, porém, de abordarmos esse princípio, introduziremos um *quarto número quântico*, necessário para completar a caracterização do elétron. Observou-se, sob certas condições e na influência de um campo magnético externo, um desdobramento "anômalo" de raias espectrais. Esse

fenômeno foi interpretado em termos de uma *quantidade de movimento angular intrínseca* dos elétrons, chamada *spin*, a qual também é *quantizada*.[16]

Chega-se, assim, a um quarto número quântico m_s, com dois valores possíveis, $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$, ligados à orientação do spin eletrônico. Portanto, elétrons em átomos podem ter o mesmo spin (diz-se, então, que eles têm spins paralelos ou que estão desemparelhados), ou podem ter spins opostos (spins antiparalelos, elétrons emparelhados).

Os spins de elétrons desemparelhados, submetidos a um campo magnético, alinham-se segundo o campo ou antiparalelos a ele. Essas duas orientações têm energias um pouco diferentes – daí o desdobramento das raias. A detecção de transições entre esses estados deu origem a uma poderosa técnica espectroscópica, a ressonância do spin eletrônico.

Elétrons que têm o mesmo spin repelem-se fortemente e tendem a ocupar diferentes regiões do espaço. Isso resulta de uma lei fundamental da natureza, conhecida como o *princípio de exclusão de Pauli*. Uma formulação simples desse princípio, conveniente para nossas finalidades, é a seguinte: *em um dado átomo, dois elétrons não podem ter os quatro números quânticos iguais*.

Isso implica que, em um dado orbital, que é especificado por n, l e m_l, podem existir, no máximo, dois elétrons, com m_s diferentes ($+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$). Assim, o orbital 1*s*, como qualquer outro, acomoda no máximo dois elétrons. Nos átomos polieletrônicos, os demais elétrons fatalmente deverão ocupar outros orbitais. Como, porém, ocorre essa ocupação?

Ela pode ser descrita pelo *princípio da edificação* que, não obstante ser apenas um formalismo, é util, pois indica como se procede para obter-se a configuração eletrônica correta de qualquer átomo. Esse princípio apenas relata o que é observado experimentalmente.

Ele estabelece que, *no processo mental de "construção" de átomos a partir do átomo de hidrogênio, adicionam-se prótons ao núcleo e elétrons aos orbitais, de acordo com as energias crescentes desses e respeitados o princípio de Pauli e a regra de Hund*. Resta-nos saber qual é a ordem das energias crescentes e em que consiste a regra de Hund.[17] Vamos considerar primeiro a questão das energias.

Esse é um ponto um tanto delicado, como veremos. Todavia, sob a perspectiva do princípio da edificação, não há maiores dificuldades. Verificou-se empiricamente que os subníveis são preenchidos segundo os valores crescentes da soma $n + l$; quando há dois ou mais subníveis com a mesma soma, a ordem é aquela de n crescente.

A seqüência que nos é familiar para o preenchimento dos subníveis – 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p*, 4*s*, 3*d*, 4*p*, 5*s*, 4*d*, 5*p*, 4*f*, etc. – resulta dessa observação experimental. Essa seqüência também pode ser obtida através do dispositivo mnemônico da fig. 4.19.

16 . A mecânica quântica de Schrödinger é compatível com o spin, mas não o prevê. No tratamento de Dirac, que leva em conta efeitos relativísticos, o spin surge de modo natural.

17. Na realidade, há mais de uma regra de Hund. No nível deste curso, entretanto, apenas uma será necessária.

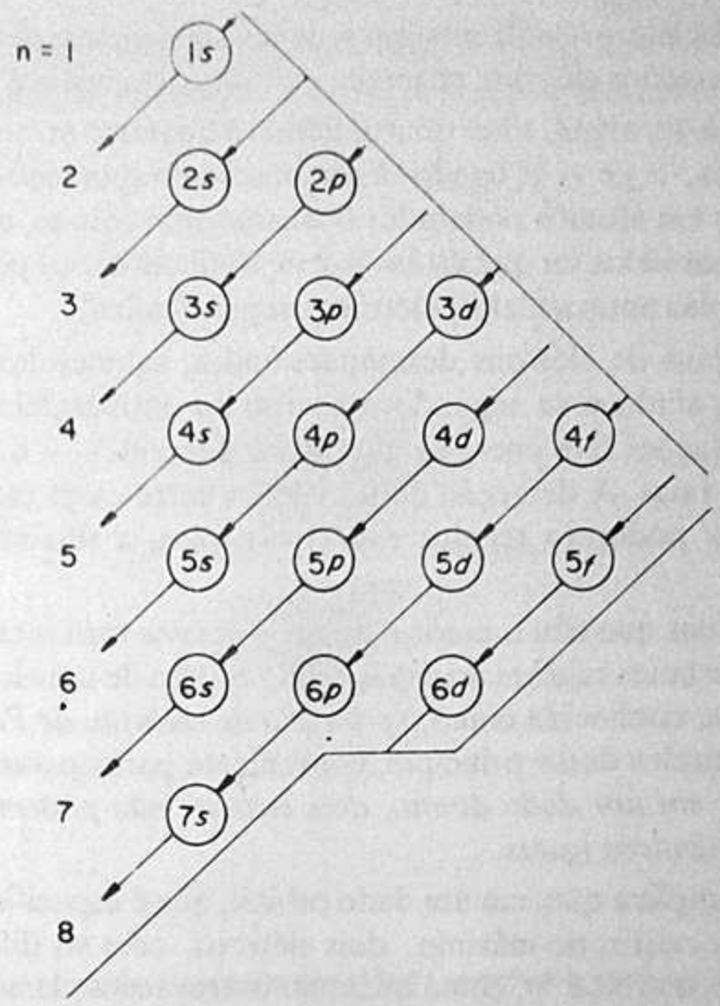


Figura 4.19 **Diagrama para determinação da seqüência de preenchimento dos subníveis.**

Exercício 4.21

Verifique o funcionamento dessa regra empírica. Para isso, aumente e complete a tabela abaixo com os valores apropriados de n, l e $n + l$, de modo que os subníveis correspondentes estejam na seqüência observada do preenchimento eletrônico.

n	l	$n + l$	*subníveis*
...	...	...	...

Na Tab. 4.2, estão listadas as configurações eletrônicas dos elementos, obtidas experimentalmente. As exceções à regra que acabamos de expor, marcadas com um asterisco, estão, em sua maioria, ligadas à maior estabilidade de subníveis preenchidos *exatamente pela metade* ou *totalmente* preenchidos. Assim, o cromo, devido à maior estabilidade do subnível $3d$ com 5 elétrons, tem a configuração $3d^5 4s^1$ em vez de $3d^4 4s^2$; com o cobre, o subnível $3d$ totalmente preenchido (configuração $3d^{10} 4s^1$) é mais estável do que com a configuração prevista pelo princípio da edificação ($3d^9 4s^2$).

Tabela 4.2 Configurações eletrônicas dos elementos.

Z	Elemento	Configuração eletrônica	Z	Elemento	Configuração eletrônica
1	H	$1s$	54	Xe	$[Kr]4d^{10}\,5s^2\,5p^6$
2	He	$1s^2$	55	Cs	$[Xe]6s$
3	Li	$[He]2s$	56	Ba	$[Xe]6s^2$
4	Be	$[He]2s^2$	57	La	$[Xe]5d\,6s^2$
5	B	$[He]2s^2\,2p$	58	Ce	$[Xe]4f\,5d\,6s^2$
6	C	$[He]2s^2\,2p^2$	59	Pr	$[Xe]4f^3\,6s^2$
7	N	$[He]2s^2\,2p^3$	60	Nd	$[Xe]4f^4\,6s^2$
8	O	$[He]2s^2\,2p^4$	61	Pm	$[Xe]4f^5\,6s^2$
9	F	$[He]2s^2\,2p^5$	62	Sm	$[Xe]4f^6\,6s^2$
10	Ne	$[He]2s^2\,2p^6$	63	Eu	$[Xe]4f^7\,6s^2$
11	Na	$[Ne]3s$	64	Gd	$[Xe]4f^7\,5d\,6s^2$
12	Mg	$[Ne]3s^2$	65	Tb	$[Xe]4f^9\,6s^2$
13	Al	$[Ne]3s^2\,3p$	66	Dy	$[Xe]4f^{10}\,6s^2$
14	Si	$[Ne]3s^2\,3p^2$	67	Ho	$[Xe]4f^{11}\,6s^2$
15	P	$[Ne]3s^2\,3p^3$	68	Er	$[Xe]4f^{12}\,6s^2$
16	S	$[Ne]3s^2\,3p^4$	69	Tm	$[Xe]4f^{13}\,6s^2$
17	Cl	$[Ne]3s^2\,3p^5$	70	Yb	$[Xe]4f^{14}\,6s^2$
18	Ar	$[Ne]3s^2\,3p^6$	71	Lu	$[Xe]4f^{14}\,5d\,6s^2$
19	K	$[Ar]4s$	72	Hf	$[Xe]4f^{14}\,5d^2\,6s^2$
20	Ca	$[Ar]4s^2$	73	Ta	$[Xe]4f^{14}\,5d^3\,6s^2$
21	Sc	$[Ar]3d\,4s^2$	74	W	$[Xe]4f^{14}\,5d^4\,6s^2$
22	Ti	$[Ar]3d^2\,4s^2$	75	Re	$[Xe]4f^{14}\,5d^5\,6s^2$
23	V	$[Ar]3d^3\,4s^2$	76	Os	$[Xe]4f^{14}\,5d^6\,6s^2$
24	Cr	$[Ar]3d^5\,4s$	77	Ir	$[Xe]4f^{14}\,5d^7\,6s^2$
25	Mn	$[Ar]3d^5\,4s^2$	78	Pt	$[Xe]4f^{14}\,5d^9\,6s$
26	Fe	$[Ar]3d^6\,4s^2$	79	Au	$[Xe]4f^{14}\,5d^{10}\,6s$
27	Co	$[Ar]3d^7\,4s^2$	80	Hg	$[Xe]4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2$
28	Ni	$[Ar]3d^8\,4s^2$	81	Tl	$[Xe]4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p$
29	Cu	$[Ar]3d^{10}\,4s$	82	Pb	$[Xe]4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p^2$
30	Zn	$[Ar]3d^{10}\,4s^2$	83	Bi	$[Xe]4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p^3$
31	Ga	$[Ar]3d^{10}\,4s^2\,4p$	84	Po	$[Xe]4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p^4$
32	Ge	$[Ar]3d^{10}\,4s^2\,4p^2$	85	At	$[Xe]4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p^5$
33	As	$[Ar]3d^{10}\,4s^2\,4p^3$	86	Rn	$[Xe]4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p^6$
34	Se	$[Ar]3d^{10}\,4s^2\,4p^4$	87	Fr	$[Rn]7s$
35	Br	$[Ar]3d^{10}\,4s^2\,4p^5$	88	Ra	$[Rn]7s^2$
36	Kr	$[Ar]3d^{10}\,4s^2\,4p^6$	89	Ac	$[Rn]6d\,7s^2$
37	Rb	$[Kr]5s$	90	Th	$[Rn]6d^2\,7s^2$
38	Sr	$[Kr]5s^2$	91	Pa	$[Rn]5f^2\,6d\,7s^2$
39	Y	$[Kr]4d\,5s^2$	92	U	$[Rn]5f^3\,6d\,7s^2$
40	Zr	$[Kr]4d^2\,5s^2$	93	Np	$[Rn]5f^4\,6d\,7s^2$
41	Nb	$[Kr]4d^4\,5s$	94	Pu	$[Rn]5f^6\,7s^2$
42	Mo	$[Kr]4d^5\,5s$	95	Am	$[Rn]5f^7\,7s^2$
43	Tc	$[Kr]4d^5\,5s^2$	96	Cm	$[Rn]5f^7\,6d\,7s^2$
44	Ru	$[Kr]4d^7\,5s$	97	Bk	$[Rn]5f^9\,7s^2$
45	Rh	$[Kr]4d^8\,5s$	98	Cf	$[Rn]5f^{10}\,7s^2$
46	Pd	$[Kr]4d^{10}$	99	Es	$[Rn]5f^{11}\,7s^2$
47	Ag	$[Kr]4d^{10}\,5s$	100	Fm	$[Rn]5f^{12}\,7s^2$
48	Cd	$[Kr]4d^{10}\,5s^2$	101	Md	$[Rn]5f^{13}\,7s^2$
49	In	$[Kr]4d^{10}\,5s^2\,5p$	102	No	$[Rn]5f^{14}\,7s^2$
50	Sn	$[Kr]4d^{10}\,5s^2\,5p^2$	103	Lr	$[Rn]5f^{14}\,6d\,7s^2$
51	Sb	$[Kr]4d^{10}\,5s^2\,5p^3$	104	Unq	$[Rn]5f^{14}\,6d^2\,7s^2$
52	Te	$[Kr]4d^{10}\,5s^2\,5p^4$	105	Unp	$[Rn]5f^{14}\,6d^3\,7s^2$
53	I	$[Kr]4d^{10}\,5s^2\,5p^5$	106	Unh	$[Rn]5f^{14}\,6d^4\,7s^2$

Esse tipo de consideração, todavia, não é geral (o tungstênio, por exemplo, tem a configuração $5d^4 6s^2$) e, ademais, não afeta significativamente a química dos elementos (Cu(II), $3d^9$, é geralmente mais estável do que Cu(I), $3d^{10}$). Assim, as exceções assinaladas na Tab. 4.2 não merecem preocupação especial.

Exercício 4.22

Utilize o princípio da edificação para escrever as configurações eletrônicas de elementos escolhidos aleatoriamente na classificação periódica. Sugerimos, por exemplo, os de números atômicos 7, 18, 29, 42, 52, 74, 78 e 92. Use a mesma notação da Tab. 4.2, conhecida por *notação espectroscópica simplificada*, em que a configuração do gás nobre anterior ao elemento considerado é representada pelo símbolo do gás entre colchetes.

Conforme mencionamos, a energia do elétron no átomo de H depende essencialmente do número quântico principal, o que implica, por exemplo, que as energias dos subníveis $3s$, $3p$ e $3d$ são iguais. Isso não ocorre com espécies polieletrônicas, em que *elétrons com menores valores de l têm maior probabilidade de serem encontrados próximos ao núcleo*. Dá-se a esse fenômeno o nome de *efeito de penetração*.

O efeito de penetração nada mais é do que uma *maior interação eletrostática* entre núcleo e elétrons com menores valores de l. A interação é maior com esses elétrons porque, como dissemos, em átomos polieletrônicos, eles têm maior probabilidade de serem encontrados na vizinhança do núcleo. Resulta, portanto, que eles têm energia menor.

Inversamente, os elétrons com maiores valores de l penetram menos, estando menos sujeitos à carga nuclear. Diz-se que eles são *parcialmente blindados* da atração do núcleo ou, de outra forma, que a *carga nuclear efetiva* a que estão sujeitos é menor.

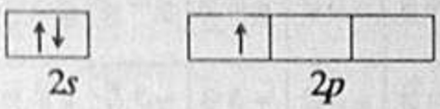
Assim, os elétrons com menores valores de l, pelo fato de serem mais penetrantes, exercem um efeito de blindagem sobre os elétrons externos.

Como conseqüência desses efeitos interrelacionados de blindagem e penetração, resulta que, *em um dado nível* em átomos polieletrônicos, a energia dos orbitais aumenta com o valor de l. Por exemplo, $4s < 4p < 4d < 4f$.

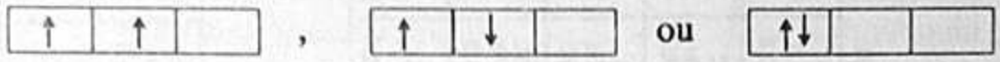
Resta ainda um aspecto a ser discutido a respeito do princípio da edificação. Como se processa a ocupação dos orbitais de um dado subnível ?

Como exemplo, consideremos o carbono, em que Z, o número atômico, é igual a 6. Até o elemento anterior, o boro, a "construção" do átomo se faz, sem maiores complicações, segundo a ordem crescente das energias dos orbitais e o princípio de Pauli. Utilizando os familiares diagramas de

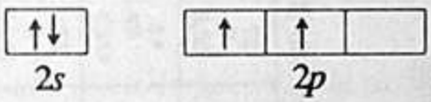
quadrículas, obtemos a seguinte configuração para o boro:

B ($Z = 5$) : [He] 

Para chegar-se ao carbono, devemos adicionar um próton ao núcleo e um elétron a um dos orbitais $2p$. Há, porém, três alternativas diferentes, já que os três orbitais $2p$ têm a mesma energia, ou seja, são triplamente degenerados:



Resulta que essas possibilidades não têm a mesma energia. A *regra de Hund* estabelece qual delas possui a energia mínima: *em um dado subnível, os elétrons tendem a ocupar orbitais diferentes e a manter spins desemparelhados.*[18] Portanto, a primeira alternativa listada corresponde à situação mais estável, a qual é observada experimentalmente. A configuração do carbono é, então:

C ($Z = 6$) : [He] 

Exercício 4.23

Utilize diagramas de quadrículas para escrever as configurações eletrônicas dos seguintes elementos: N, O, Si, K, Cr e Ag.

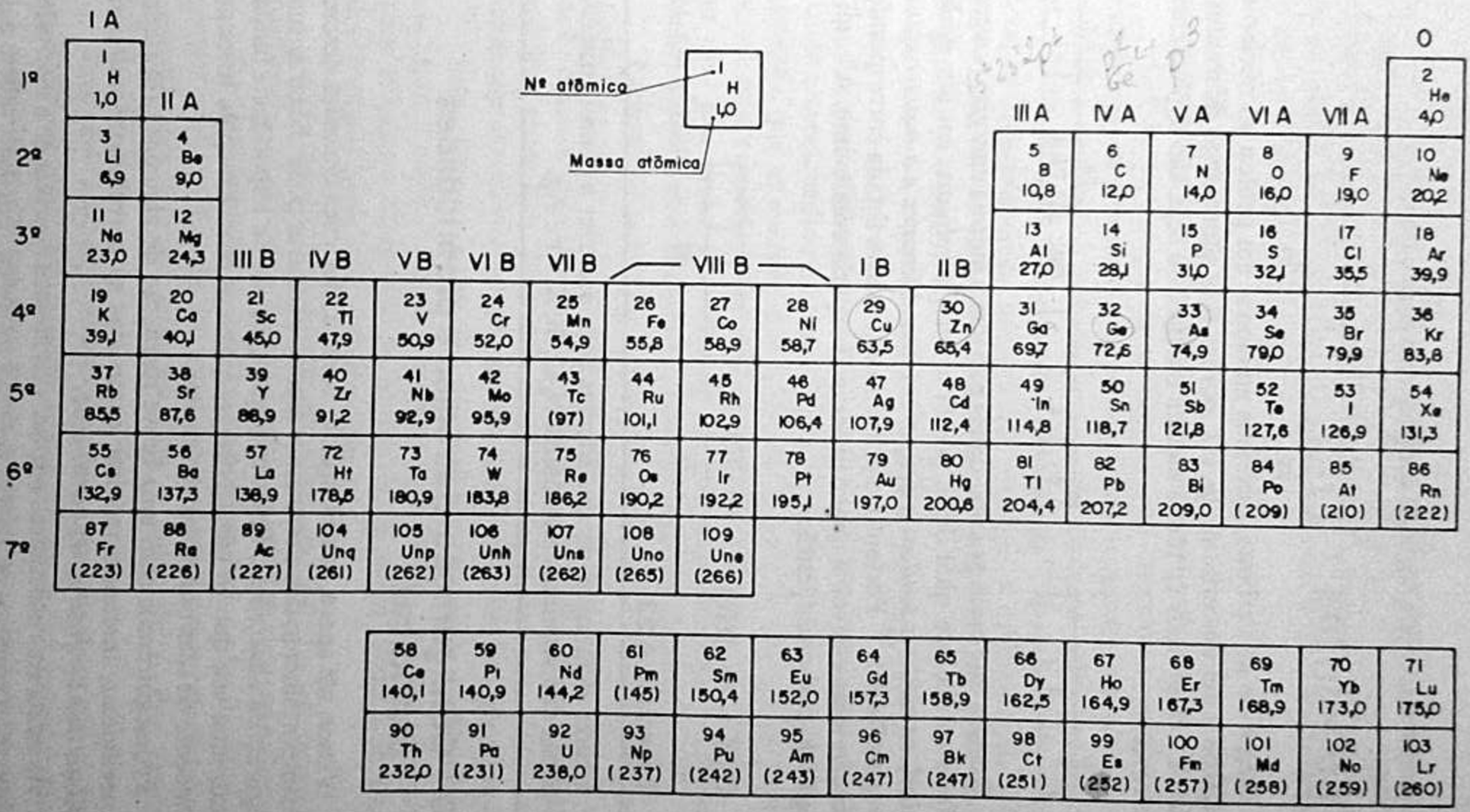
4.10 Configuração eletrônica e propriedades periódicas

Vimos, até agora, neste Capítulo, como a Mecânica Quântica descreve o comportamento dos elétrons nos átomos e como se pode chegar às suas configurações eletrônicas. Essas configurações são de importância fundamental, uma vez que as características químicas dos elementos resultam diretamente de suas estruturas eletrônicas.

Prosseguiremos com uma breve discussão de algumas propriedades periódicas, tentando mostrar como elas se correlacionam à *periodicidade das configurações eletrônicas*.

As estruturas eletrônicas *externas* dos átomos repetem-se a intervalos regulares dos números atômicos. A *tabela periódica* (fig. 4.20) reflete essa periodicidade das estruturas. Como sabemos, em cada coluna (grupo ou família), encontram-se elementos que possuem uma configuração eletrônica externa semelhante.

18. A regra de Hund decorre da interação entre a quantidade de movimento angular orbital e a quantidade de movimento angular do spin. Refere-se comumente a essa interação como "interação spin-órbita".



	I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B			I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0
1º	1 H 1,0																	2 He 4,0
2º	3 Li 6,9	4 Be 9,0											5 B 10,8	6 C 12,0	7 N 14,0	8 O 16,0	9 F 19,0	10 Ne 20,2
3º	11 Na 23,0	12 Mg 24,3											13 Al 27,0	14 Si 28,1	15 P 31,0	16 S 32,1	17 Cl 35,5	18 Ar 39,9
4º	19 K 39,1	20 Ca 40,1	21 Sc 45,0	22 Ti 47,9	23 V 50,9	24 Cr 52,0	25 Mn 54,9	26 Fe 55,8	27 Co 58,9	28 Ni 58,7	29 Cu 63,5	30 Zn 65,4	31 Ga 69,7	32 Ge 72,6	33 As 74,9	34 Se 79,0	35 Br 79,9	36 Kr 83,8
5º	37 Rb 85,5	38 Sr 87,6	39 Y 88,9	40 Zr 91,2	41 Nb 92,9	42 Mo 95,9	43 Tc (97)	44 Ru 101,1	45 Rh 102,9	46 Pd 106,4	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,3
6º	55 Cs 132,9	56 Ba 137,3	57 La 138,9	72 Ht 178,5	73 Ta 180,9	74 W 183,8	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,1	79 Au 197,0	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209,0	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
7º	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	104 Unq (261)	105 Unp (262)	106 Unh (263)	107 Uns (262)	108 Uno (265)	109 Une (266)									

58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm (145)	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,3	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173,0	71 Lu 175,0
90 Th 232,0	91 Pa (231)	92 U 238,0	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)

Figura 4.20. Tabela periódica dos elementos.

Vimos que o princípio da edificação é uma regra empírica para obterem-se as estruturas eletrônicas dos átomos. Ele deve estar, portanto, contido na tabela periódica. Assim, se antes nós o utilizamos para deduzir configurações eletrônicas, podemos agora, num processo inverso, utilizar a tabela para deduzir o princípio.

Exercício 4.24

Considere os elementos do quinto período da classificação periódica, segundo a ordem crescente de Z. Identifique a seqüência em que os subníveis estão sendo preenchidos e compare-a com a seqüência do princípio da edificação.

Talvez seja conveniente lembrar que a classificação periódica, essencialmente na forma em que a usamos hoje, foi proposta em 1869, várias décadas antes de ser provada a existência do elétron ! Isto só foi possível graças ao trabalho árduo de muitos químicos no estudo das propriedades dos elementos e à inspiração de outros, entre os quais se destaca Mendeleev.

Os elementos podem ser classificados de acordo com o último subnível ocupado. Se for um subnível *s* ou *p*, o elemento é dito *representativo* ou *típico*; se for *d*, o elemento é *de transição*; se for *f*, é de *transição interna* (*4f*: lantanídeo; *5f*: actinídeo). Algumas famílias têm nomes próprios, conforme indicado na fig. 4.20.

No Cap. 1, e também quando discutimos o espectro do hidrogênio, vimos o conceito de *energia de ionização* (EI), definida como a energia mínima necessária para remover o elétron do átomo gasoso. Em espécies polieletrônicas, desde que se forneça energia suficiente, é possível remover mais de um elétron. As energias de ionização sucessivas são chamadas de segunda energia de ionização, terceira, etc. A Tab. A.2, no Apêndice, relaciona energias de ionização dos elementos.

Uma análise da Tab. A.2 mostra que há uma grande diferença entre as energias de ionização dos elétrons mais externos e as dos elétrons dos níveis mais internos. No caso do cálcio, por exemplo, as duas primeiras energias de ionização (para os 2 elétrons *4s*), são iguais a 590 e 1145 kJ mol^{-1}, respectivamente. A terceira energia de ionização é muito mais elevada: 4912 kJ mol^{-1}. Resulta, dessa grande diferença, que apenas os elétrons externos, denominados *elétrons de valência*, participam das ligações químicas.

A fig. 4.21 ilustra a variação da primeira energia de ionização dos elementos em função do número atômico. Está claro que as energias variam de modo sistemático ao longo da tabela, refletindo a periodicidade

das configurações eletrônicas e a variação regular das energias dos orbitais.

Nota-se, *ao longo de qualquer período* (de $Z = 3$ a $Z = 10$, por exemplo), que há uma tendência geral de *aumento das energias de ionização*. Isso pode ser entendido quando se considera que os elétrons estão sendo adicionados em um *mesmo nível* de energia e, portanto, uns não blindam os outros de modo muito eficaz. Logo, há um *aumento considerável da carga nuclear efetiva* que atua sobre os elétrons de valência e uma conseqüente *diminuição no tamanho dos átomos*.

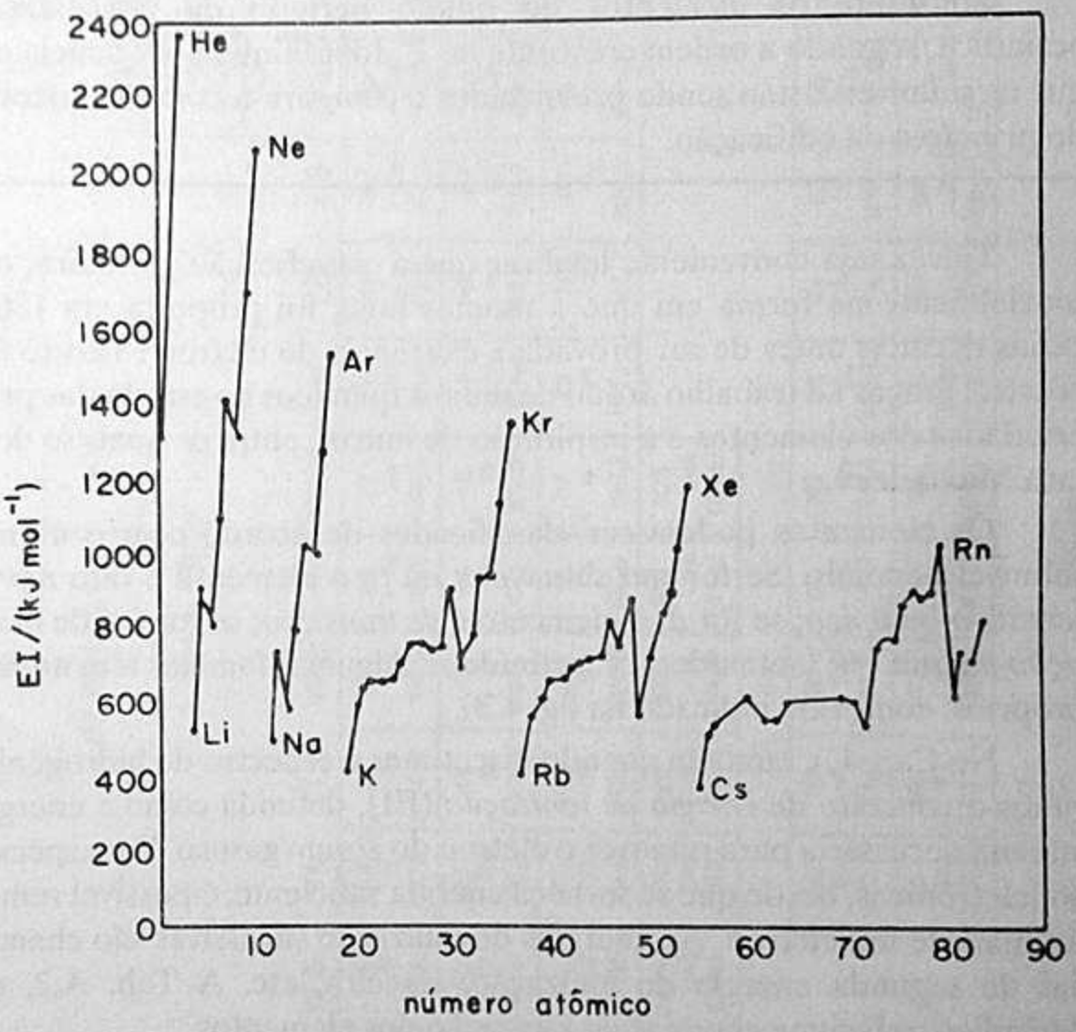


Figura 4.21. Variação da primeira energia de ionização em função do número atômico.

Resulta que a energia de ionização máxima em cada período é a do último elemento, sempre um gás nobre. A pequena reatividade desses gases, na verdade, está em grande parte associada às suas energias de ionização muito elevadas.

Em cada período, a EI mínima é a do metal alcalino, que possui apenas um elétron em sua configuração externa. Esse elétron é fácil de ser removido, pois, estando longe do núcleo, é blindado de modo eficaz

pelos elétrons dos níveis mais internos. As propriedades químicas dos metais alcalinos são muito semelhantes e refletem este fato: todos formam íons monopositivos. Por outro lado, a energia necessária para remover um segundo elétron, pertencente a uma camada interna, é extremamente elevada, razão por que não se observam íons divalentes desses elementos.

Quase no outro extremo da classificação periódica, estão os halogênios, com configuração externa p^5. É um grupo também dotado de propriedades químicas muito semelhantes. As energias de ionização elevadas tornam inviável a formação de cátions. Todavia, o processo de receber um elétron, originando espécies do tipo X^-, com o subnível *p* completo, é razoavelmente exotérmico em todos os casos. (A energia envolvida nesse processo, como vimos no Cap. 1, é denominada *afinidade eletrônica*). Os halogênios tendem, portanto, a participar de compostos iônicos como ânions mononegativos. Todavia, eles formam também uma vasta gama de compostos covalentes. Teremos oportunidade de abordar uns e outros mais adiante, quando estivermos discutindo a química descritiva dos principais elementos.

Os tipos de compostos que as outras famílias da classificação periódica formam, podem também ser interpretados por considerações análogas, às quais voltaremos oportunamente.

Na fig. 4.21, podem ainda ser notados alguns decréscimos intermediários nas EI's (no segundo período, em $Z = 5$ e $Z = 8$). Esses decréscimos podem ser explicados da seguinte forma: EI(B) < EI(Be) porque o quinto elétron do boro é adicionado a um subnível *2p*, que tem energia mais elevada do que um subnível *2s*. Por outro lado, EI(O) < EI(N) devido à repulsão extra entre os dois últimos elétrons do oxigênio, que ocupam o mesmo orbital.

Uma outra explicação, se bem que talvez menos satisfatória, seria em termos de subníveis *s* totalmente preenchidos ou subníveis *p* com a metade de sua capacidade máxima. Essas são configurações mais estáveis, que correspondem aos *mínimos* intermediários de cada ramo ascendente das curvas.

Exercício 4.25

Um determinado elemento tem a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Sem nenhuma consulta, faça um gráfico mostrando a forma geral esperada para as suas 7 primeiras energias de ionização.

À medida que se desce em uma *família* na tabela periódica, ocorrem aumentos de *Z* e do número de elétrons *internos*, os quais blindam

eficazmente a carga nuclear. Resulta que os átomos *aumentam* de tamanho e que a *carga nuclear efetiva* a que os elétrons de valência estão submetidos *não varia muito*. Em conseqüência, as *energias de ionização diminuem* de cima para baixo, em uma dada família.

Exercício 4.26

Considere a seguinte tabela de energias de ionização/(kJ mol^{-1}). As letras não são os símbolos químicos dos elementos.

elemento	1a. EI	2a. EI	3a. EI	4a. EI
V	578	1817	2745	11578
W	419	3051	4412	5877
X	1086	2353	4621	6223
Y	496	4563	6913	9544
Z	590	1145	4912	5877

a) Qual desses elementos tem a maior tendência para formar um cátion 1+ ?

b) Para qual elemento a energia necessária para formar um cátion 2+ é máxima ?

c) Qual elemento pertence ao grupo IIIA da classificação periódica ?

d) Qual par de elementos deve pertencer à mesma família na classificação periódica ? Nesse par, qual tem maior Z ?

Ao longo da classificação periódica, as *afinidades eletrônicas* exibem as mesmas tendências que as energias de ionização — e pelas mesmas razões (Tab. 4.3). Notemos, entretanto, que a adição de um elétron a um átomo é, geralmente, um processo *exotérmico*. De acordo com a convenção termodinâmica, as afinidades eletrônicas devem, então, ser *negativas*.[19]

Ao longo de um período, as afinidades eletrônicas tornam-se cada vez *mais negativas* devido ao aumento da *carga nuclear efetiva* (elétrons são adicionados no mesmo nível e o efeito de blindagem não é grande). Descendo em uma família, as afinidades eletrônicas tornam-se *menos negativas*. Se bem que Z, a carga nuclear total, aumente, resulta predominar o efeito do aumento do tamanho do átomo, como explicamos há pouco.

19. Os aspectos termodinâmicos dessas variações de energia foram tratados com detalhes no Cap. 1.

Tabela 4.3. Afinidades eletrônicas de elementos do segundo período e dos halogênios.

elemento	1a. $\Delta H^{\ominus}_{ae}$ / kJ mol^{-1}	elemento	1a. $\Delta H^{\ominus}_{ae}$ / kJ mol^{-1}
Li	− 59,8	F	− 328,0
Be	0	Cl	− 348,8
B	− 27	Br	− 324,6
C	− 122,3	I	− 295,4
N	7		
O	− 141,1		
F	− 328,0		

Exercício 4.27

Considere os valores das afinidades eletrônicas dos elementos do segundo período da classificação periódica (Tab. 4.3).

a) Qual é a tendência geral observada ? Explique-a.

b) Por que o Be é uma exceção à tendência geral ?

c) Por que a afinidade eletrônica do carbono é mais negativa do que a do nitrogênio ?

Caberia agora uma pergunta: no processo de ionização, quais são os elétrons removidos ? Ou, de outra forma, quais são as configurações eletrônicas dos *cátions* ?

Por definição, a primeira EI é a energia necessária para retirar o elétron *menos* ligado ao núcleo (aquele de *maior* energia).[20] Poder-se-ia esperar, portanto, que a *ordem* de remoção dos elétrons fosse exatamente a *inversa* da ordem do preenchimento, efetuado segundo o princípio da edificação.

Isso é observado em muitos casos, porém não em todos. Os elementos de transição, por exemplo, perdem primeiramente os elétrons *s*, o que é aparentemente paradoxal.

Consideremos o ferro. Sua configuração eletrônica é:

Fe ($Z = 26$): [Ar] $4s^2\,3d^6$.

20. Lembremo-nos de que a energia do elétron no átomo é negativa, uma vez que ela é tomada como zero para o elétron no infinito. Confira a fig. 4.7 e as considerações feitas na Seção 4.4.

Para a formação do íon Fe^{2+}, são perdidos os dois elétrons 4*s*, resultando:

$$Fe^{2+}\ (Z = 26):\ [Ar]\ 3d^6.$$

Esse tipo de situação é geral e tem muita importância na química desses elementos, como veremos, ao estudarmos os complexos dos metais de transição.

Enfrentando o paradoxo, poderíamos argumentar (corretamente) que o processo de ionização *não* é o inverso do processo mental da edificação: nesse, imagina-se a adição de prótons ao núcleo e de elétrons aos orbitais, enquanto na ionização, *apenas elétrons* estão sendo removidos.

Na verdade, *nos átomos dos metais de transição, os elétrons ns possuem energia maior do que os elétrons (n – 1)d*. Isso se deve ao mesmo tipo de interação física que mencionamos há pouco, a qual dá origem à regra de Hund. Assim, desde que os elétrons *s* são os que possuem mais energia, eles são perdidos em primeiro lugar. Para uma discussão mais detalhada sobre esse assunto, sugerimos a obra já mencionada de Eisberg & Resnick (1974).

Exercício 4.28

a) Escreva as configurações eletrônicas dos seguintes íons isolados: Ni^{2+}, Co^{3+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Mn^{3+}, Au^{+}, B^{3+}, Au^{3+}, Cd^{2+}, Cr^{2+} e Cu^{2+}.

b) Quantos elétrons desemparelhados cada um tem ?

4.11 Evidências experimentais para a existência de níveis e subníveis de energia nos átomos

As sucessivas energias de ionização de um elemento – geralmente obtidas através da análise de seu espectro atômico – suportam a existência dos níveis de energia, deduzidos pela Mecânica Quântica. Utilizando os dados da Tab. A.2, podemos locar, em um gráfico, *log EI* em função da *ordem da ionização* (primeira, segunda, etc.) (fig. 4.22).

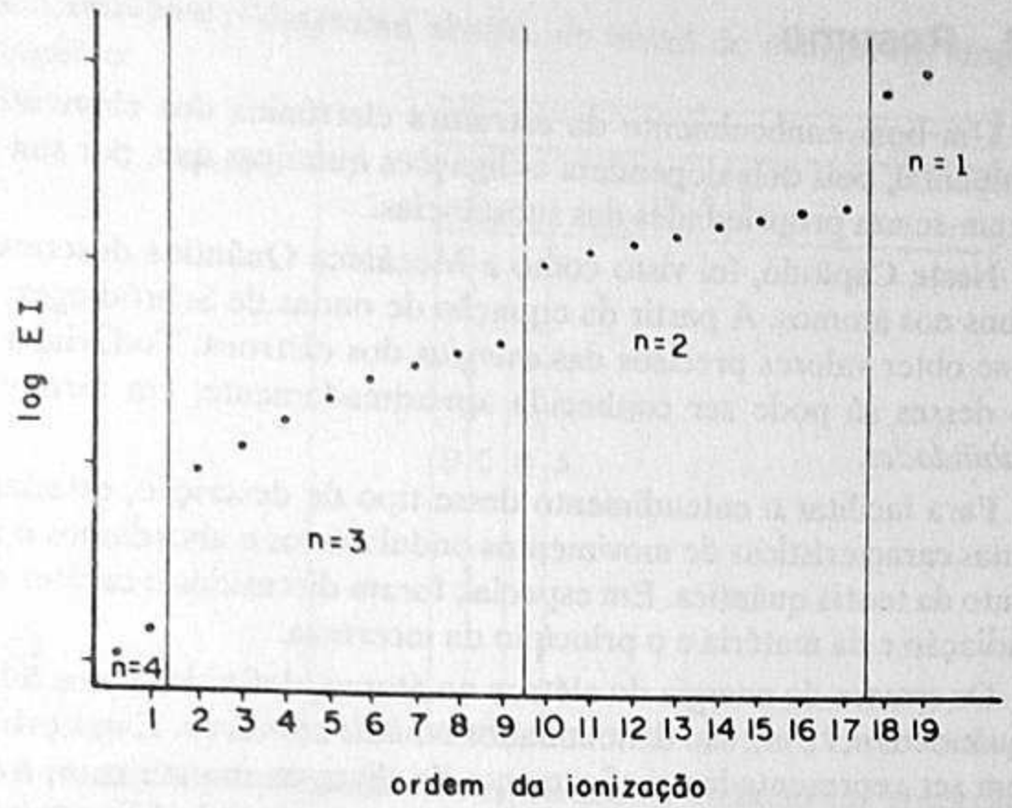


Figura 4.22. Variação de log EI versus ordem da ionização.

É aparente do gráfico a existência de 2 elétrons extremamente estáveis (com energias de ionização altíssimas), de 8 elétrons ainda muito estáveis (energias de ionização consideravelmente altas), de 8 elétrons mais facilmente ionizáveis e, finalmente, de 2 elétrons facilmente ionizáveis.

Esse arranjo corresponde exatamente à distribuição dos 20 elétrons do cálcio pelos níveis quânticos de $n = 1$ a $n = 4$:

Ca ($Z = 20$):	$1s^2$	$2s^2\,2p^6$	$3s^2\,3p^6$	$4s^2$
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$

Por outro lado, um diagrama como o da fig. 4.21 suporta a existência de subníveis de energia. Entre cada gás nobre e o seguinte, o gráfico pode ser subdivido em trechos, correspondentes a 2, 6 ou 10 elementos. Entre Ne e Ar, por exemplo, há um trecho com 2 elementos e um com 6; entre Ar e Kr, um com 2, um com 6 e um com 10.

Ora, os elementos entre dois gases nobres subseqüentes formam um período, que corresponde ao preenchimento de *um nível* quântico. Os trechos que se destacam com 2, 6 ou 10 elementos correlacionam-se aos subníveis s, p e d, respectivamente.

4.12 Resumo

Um bom conhecimento da estrutura eletrônica dos elementos é fundamental, pois dela dependem as ligações químicas que, por sua vez, refletem-se nas propriedades das substâncias.

Neste Capítulo, foi visto como a Mecânica Quântica descreve os elétrons nos átomos. A partir da equação de ondas de Schrödinger, podem-se obter valores precisos das *energias* dos elétrons. Todavia, a posição desses só pode ser conhecida aproximadamente, em termos de *probabilidades*.

Para facilitar o entendimento desse tipo de descrição, estudamos algumas características de movimentos ondulatórios e abordamos o nascimento da teoria quântica. Em especial, foram discutidos o caráter dual da radiação e da matéria e o princípio da incerteza.

Os *estados* de energia do elétron no átomo, definidos pelos números quânticos n, l e m_l, são denominados *orbitais atômicos*. Esses orbitais podem ser representados graficamente de diversas maneiras. n, l e m_l surgem de modo natural ao se resolver a equação de Schrödinger; todavia, um quarto número quântico m_s é necessário para completar a descrição do elétron no átomo.

O princípio de exclusão de Pauli, a regra de Hund e o princípio da edificação foram introduzidos e utilizados para chegar-se às configurações eletrônicas.

O Capítulo foi encerrado com breves considerações sobre periodicidade e sobre evidências experimentais que suportam a existência de níveis e subníveis de energia, previstos pela Mecânica Quântica.

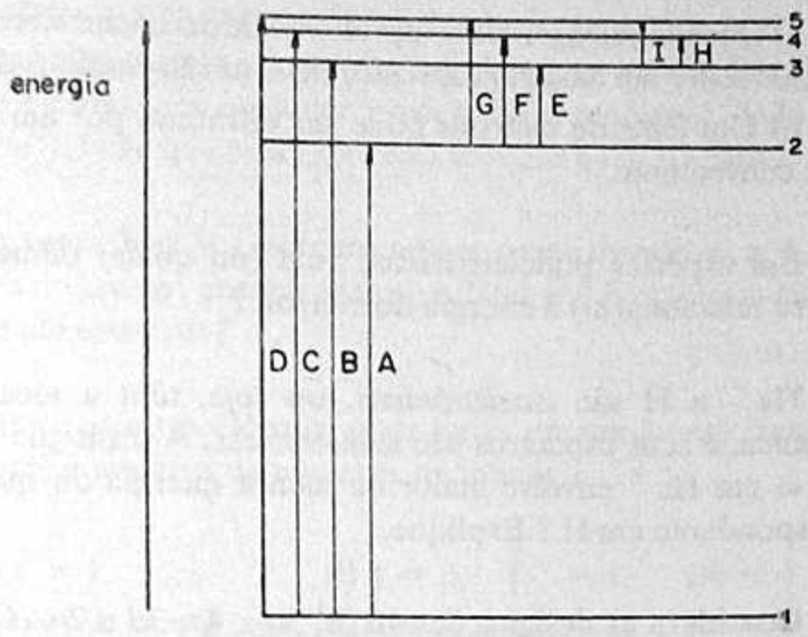
Nos dois Capítulos que seguem, estudaremos as ligações químicas. Trataremos, no Cap. 5, da ligação iônica, que é conceitualmente mais simples, e faremos uma introdução às ligações covalentes. Em seguida, já no Cap. 6, voltaremos nossa atenção para a teoria dos orbitais moleculares.

4.13 Exercícios suplementares

4.29. Ordene os elementos em cada um dos grupos abaixo, segundo a ordem crescente de suas energias de ionização (naturalmente, sem utilizar os respectivos valores numéricos):

a) B, C, N
b) C, N, O
c) O, F, Ne
d) Cl, Br, I
e) Na, Mg, Al
f) Zn, Ga, Ge
g) Li, Na, K
h) C, Ga, Ge.

4.30. Considere o diagrama abaixo, de níveis de energia do átomo de hidrogênio:



a) As transições indicadas correspondem a emissão ou absorção de energia?

b) Ordene as transições A, B, ..., H, I segundo a ordem *crescente* de suas energias.

c) As freqüências correspondentes às transições A e B são 24,659 × 10^{14} Hz e 29,226 × 10^{14} Hz, respectivamente. Qual é a freqüência correspondente à transição E? Em que região do espectro encontra-se cada uma dessas três transições?

4.31. À semelhança do que ocorre com o hidrogênio, elétrons de átomos polieletrônicos podem também ser excitados para orbitais de maior energia. Por exemplo, as radiações emitidas por vapores de sódio, usados em lâmpadas de iluminação pública, são devidas ao retorno ao estado fundamental do elétron 3*s*.

Entre as configurações eletrônicas que seguem, indique quais correspondem a estados excitados:

a) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3p^1$
b) [Ar] $4s^2\ 3d^1$
c) [Ar] $4s^1\ 3d^5$
d) [Kr] $5s^2\ 4d^{10}\ 5p^2$
e) [Kr] $5s^2\ 4d^4\ 5p^1$
f) [Kr] $5s^1\ 5p^1$.

4.32. Os sinais dos lobos de um orbital podem ser diferentes em diferentes regiões do espaço. O sinal de ψ^2 é, entretanto, sempre positivo. Explique.

4.33. Quais das seguintes observações suportam diretamente a existência de comportamento ondulatório dos elétrons ?

a) Quando radiação de comprimento de onda suficientemente pequeno incide sobre um metal apropriado, elétrons são emitidos do metal.

b) Um feixe de elétrons pode ser difratado por um material cristalino conveniente.

4.34. Em espécies polieletrônicas, qual (ou quais) número(s) quântico(s) se relaciona(m) à energia do elétron ?

4.35. He^+ e H são *isoeletrônicos*, ou seja, têm a mesma estrutura eletrônica, e seus espectros são semelhantes. A transição de $n = 1$ para $n = \infty$ em He^+ envolve maior ou menor energia do que a transição correspondente em H ? Explique.

4.36. Considere as designações $4f$, $3s$, $3d_{z2}$, $4p$, $3d$ e $2p_x$. Quantos orbitais há em cada uma delas ?

4.37. Qual é o significado do termo *função de ondas*? Que interpretação é dada ao quadrado da função de ondas?

4.38. O que significa dizer que "a energia do átomo é quantizada" ?

4.39. Qual é a freqüência mínima que uma radiação deve ter para ser capaz de ionizar *um* átomo de hidrogênio ? E para ionizar *um mol* de átomos?

4.40. Qual é o significado do termo "região nodal" ? Qual é a probabilidade de o elétron ser encontrado numa região nodal ? Explique.

4.41. Em cada um dos grupos abaixo, coloque as espécies em ordem *crescente* de tamanho. Note que, em cada grupo, elas são isoeletrônicas.

mesmo nº de elétrons

a) He, B^{3+}, C^{4+}; b) H^-, He, Li^+; c) Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}.

4.42. Considere um quantum de cada uma das radiações relacionadas a seguir. Qual tem a energia mais alta ? Qual tem a mais baixa?

a) Radiação de uma lâmpada de infravermelho.

b) Radiação de uma estação de FM de rádio.

c) Radiação de uma lâmpada de ultra-violeta.

d) Radiação de um ferro elétrico aquecido.

e) Radiação do sol após atravessar um filtro alaranjado.

4.43. Considere as espécies Li^{2+} e He^{+}.

a) Qual tem a maior energia de ionização ?

b) Confirme sua resposta do item a, calculando os valores dessas EI's. A energia do elétron em qualquer espécie hidrogenóide é dada por $E = -R_H(Z^2/n^2)$. Note que essa expressão se reduz à eq. 4.5 para $Z = 1$.

4.44. Num diagrama de $\psi \times r$, percorrendo-se o eixo de r de $+\infty$ a $-\infty$, quantas regiões nodais são encontradas no orbital $3s$? E em um orbital $2p$, orientado segundo esse eixo ?

4.45. No máximo, quantos elétrons pode haver em um átomo com cada um dos seguintes conjuntos de números quânticos ?

a) $n = 1$
b) $n = 3,\ l = 1$
c) $n = 5,\ l = 1$
d) $n = 3,\ l = 1,\ m_l = 1$
e) $n = 2,\ l = 2,\ m_l = 0$
f) $n = 2,\ m_s = 1/2$.

4.46. Radiação de $\lambda = 1{,}00$ cm está na região de microondas do espectro. Ela é usada, por exemplo, no radar. Qual é a freqüência dessa radiação ? A freqüência é maior ou menor do que a da luz visível ?

4.47. Qual é a diferença entre um *orbital* e uma *órbita* ?

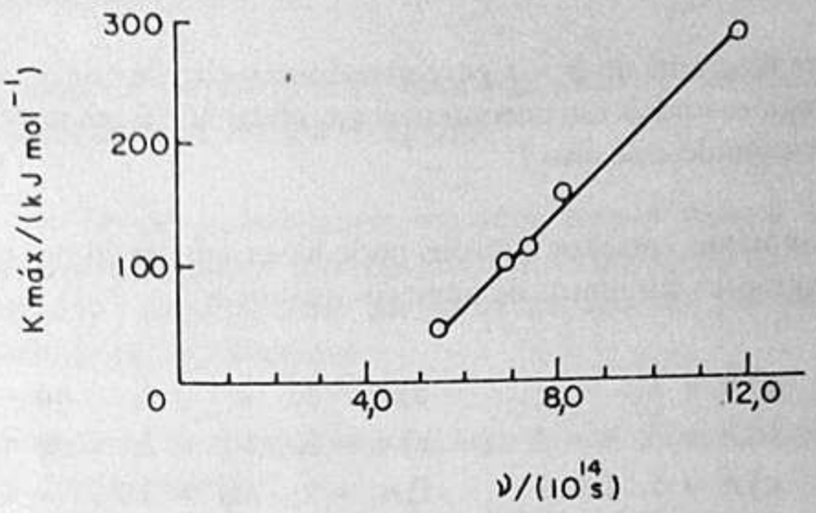
4.48. Considere os seguintes pares de orbitais pertencentes a espécies polieletrônicas isoladas. Em cada par, indique qual orbital tem a menor energia, ou indique que as energias são iguais.

a) $2s$, $3s$
b) $3s$, $3p_x$
c) $3p_x$, $3p_y$
d) $3p_y$, $3d_{z^2}$
e) $3d_{z^2}$, $4p$.

4.49. Sem nenhuma consulta e utilizando os eixos cartesianos próprios, faça diagramas de superfícies limites para os orbitais $2s$, $2p_z$, $3d_{z^2}$, $3d_{xy}$ e $3d_{x^2-y^2}$.

4.50. A equação que Einstein propôs para o efeito fotoelétrico é $K_{máx} = h\nu - W_o$. Essa equação é a de uma linha reta, do tipo $y = ax + b$. Nela, $K_{máx}$ é a energia cinética máxima do fotoelétron, ν é a freqüência da radiação incidente e W_o é a energia mínima de que o elétron necessita para escapar do metal.

Utilize o gráfico abaixo, referente ao trabalho original de Millikan em 1914 com o sódio, para deduzir os valores da constante de Planck e de W_o para esse elemento.



4.51 No átomo de H, as transições de $n > 3$ para $n = 3$ originam uma série de raias denominada série de Brackett. Em que região do espectro eletromagnético essa série se encontra?

4.14 Respostas aos exercícios

4.1. 3,11 m.

4.2. a) Infravermelho.
b) $3{,}75 \times 10^{-7}$ m.
c) Maior.
d) Nada.

4.5. $E = 2{,}179 \times 10^{-18}$ J $= 2{,}179 \times 10^{-18}$ J $\times$ 1kJ/1000 J $\times$ $6{,}022 \times 10^{23}$ mol^{-1} $= 1312$ kJ mol^{-1}.

4.7. Valores calculados: 656,47 nm, 486,27 nm, 434,17 nm, 410,29 nm, 397,12 nm, 389,02 nm e 364,71 nm, respectivamente.

4.8. Maiores.

4.9. O limite corresponde à ionização. O espectro é contínuo, pois o elétron, não mais pertencendo ao átomo, pode ter qualquer valor de energia (cinética, claro, pois a energia potencial é tomada como zero).

4.10. a) $3{,}98 \times 10^{-38}$ m.
b) $2{,}21 \times 10^{-34}$ m.
c) $1{,}21 \times 10^{-10}$ m.

4.11. Ambos ocorreram (e continuam ocorrendo). As obras citadas de Eisberg & Resnick (1974) e de Feynman *et alii* (1962), mesmo não sendo de filosofia ou história da ciência, têm considerações muito interessantes nessa área.

4.12. É verdadeira. Veja Eisberg & Resnick (1974), Cap. 3.

4.13. a) Aceitáveis.
b) x e z inaceitáveis, pois não podem ser negativos.
c) z inaceitável, pois não pode ser fracionário.

4.14. $l = 0$, subnível *s*.
$l = 1$, subnível *p*.
$l = 2$, subnível *d*.
$l = 3$, subnível *f*.
$l = 4$, subnível *g*.

4.15. São aceitáveis as dos itens **a** (subnível *d*) e **d** (subnível *s*).

4.16. a) $1s$.
b) $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$.
c) $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$.

4.17. Veja a fig. 4.11.

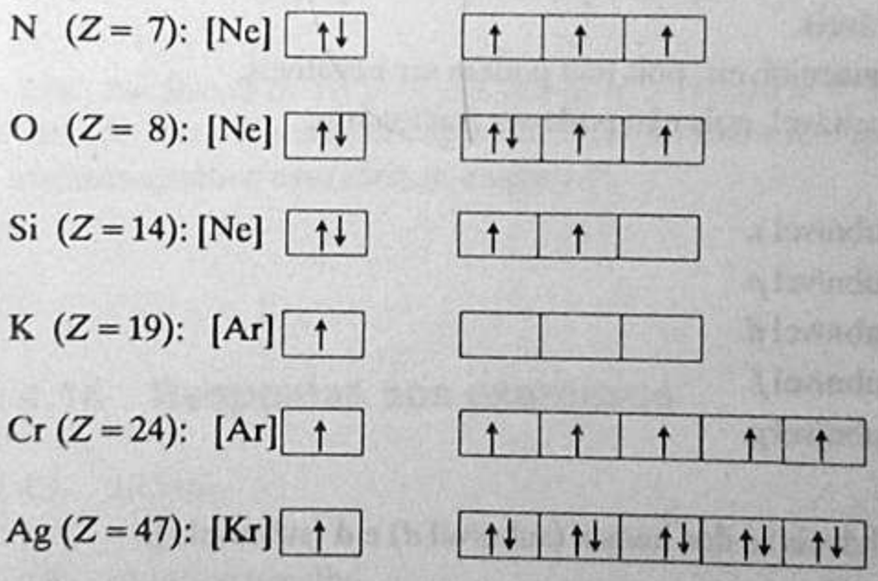
4.18. Zero.

4.19. Pela eq. 4.5, $-E \alpha n^{-2}$; pela eletrostática, $-E \alpha r^{-1}$. Logo, $r \alpha n^2$.

4.21.

n	l	$n + l$	subníveis
1	0	1	1*s*
2	0	2	2*s*
2	1	3	2*p*
3	0	3	3*s*
3	1	4	3*p*
4	0	4	4*s*
3	2	5	3*d*
4	1	5	4*p*
5	0	5	5*s*
4	2	6	4*d*
5	1	6	5*p*
4	3	7	4*f*

4.23.



4.24. 5*s*, 4*d*, 5*p*.

4.26. a) W; b) Y; c) V; d) W e Y; W.

4.27. a) As afinidades eletrônicas são progressivamente mais exotérmicas.

b) O elétron extra que ele recebe vai para um *novo* subnível.

c) O elétron extra que N recebe terá de *emparelhar-se*.

4.28. a) Ni^{2+} ($Z = 28$): [Ar] $3d^8$
Co^{3+} ($Z = 27$): [Ar] $3d^6$
Fe^{2+} ($Z = 26$): [Ar] $3d^6$
Co^{2+} ($Z = 27$): [Ar] $3d^7$
Mn^{3+} ($Z = 25$): [Ar] $3d^4$
Au^{+} ($Z = 79$): [Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$
B^{3+} ($Z = 5$): [He]
Au^{3+} ($Z = 79$): [Xe] $4f^{14}$ $5d^8$
Cd^{2+} ($Z = 48$): [Kr] $4d^{10}$
Cr^{2+} ($Z = 24$): [Ar] $3d^4$
Cu^{2+} ($Z = 29$): [Ar] $3d^9$.

b) 2, 4, 4, 3, 4, 0, 0, 2, 4, 4 e 1, respectivamente.

4.30. a) Absorção, já que o elétron está sendo promovido de níveis mais internos (menor energia) para níveis mais externos (energia maior).

b) H < I < E < F < G < A < B < C < D.

c) $4{,}567 \times 10^{14}$ Hz; A e B no ultravioleta e E no visível (vermelho).

4.31. Itens **a**, **e** e **f**. Note que a configuração do item **b** corresponde a um estado fundamental — é uma das exceções assinaladas na Tab. 4.2.

4.32. Os sinais dos lobos são os da função de ondas ψ. Por outro lado, ψ^2 (ou, mais exatamente, $\psi\psi^* = |\psi|^2$) só pode ser positivo.

4.33. Item **b**.

4.34. *n* e *l*.

4.35. Maior, pois tem maior carga nuclear.

4.36. 7, 1, 1, 3, 5 e 1, respectivamente.

4.38. Significa que a energia não pode ter qualquer valor. Apenas certos valores são previstos e observados.

4.39. $3{,}288 \times 10^{15}$ Hz, para um átomo ou para um mol de átomos.

4.40. É uma região para a qual $\psi = 0$. Logo, $\psi^2 = 0$.

4.41. a) $C^{4+} < B^{3+} < He$
b) $Li^{+} < He < H^{-}$
c) $Al^{3+} < Mg^{2+} < Na^{+}$.

4.42. Mais alta: **c** ; mais baixa: **b**.

4.43. a) Li^{2+}.
b) $1{,}961 \times 10^{-17}$ e $8{,}716 \times 10^{-18}$ J por íon, respectivamente.

4.44. 4 e 1, respectivamente.

4.45. 2, 6, 6, 2, 0 (l não pode ser igual a 2) e 4, respectivamente.

4.46. $3{,}00 \times 10^{10}$ Hz, menor do que a da luz visível.

4.48. a) $2s$.
b) $3s$.
c) iguais.
d) $3p_y$.
e) $3d_{z^2}$.

4.50. $h = 6{,}6 \times 10^{-34}$ J s.
$W_o = 175$ kJ mol^{-1}. Experimentos mais recentes proporcionam o valor de 219 kJ mol^{-1}.

4.51. No infravermelho.

5

LIGAÇÃO QUÍMICA I: LIGAÇÃO IÔNICA E INTRODUÇÃO À LIGAÇÃO COVALENTE

Vimos, no Capítulo anterior, os fundamentos teóricos que nos permitem deduzir as configurações eletrônicas dos átomos. Em alguns fenômenos, como o efeito fotoelétrico e o espectro do átomo de hidrogênio, mostramos a correlação entre teoria e experimento. Além disso, a teoria permitiu chegar à classificação periódica dos elementos que, em termos de sistematização, talvez seja o instrumento mais poderoso de que dispõe o químico inorgânico. Mostramos também como algumas propriedades periódicas – energias de ionização, afinidades eletrônicas e tamanho dos átomos – resultam diretamente das configurações eletrônicas.

Prosseguiremos agora tentando compreender como as ligações químicas e as geometrias das espécies podem também ser relacionadas às configurações eletrônicas dos átomos.

Vejamos, em primeiro lugar, dois modos importantes pelos quais podem formar-se as ligações químicas. Um deles é através da transferência de elétrons. No caso limite de *transferência total*, a ligação resultante seria *100% iônica*. Na realidade, isso não ocorre. Mesmo em situações muito favoráveis, há algum *compartilhamento* de elétrons – uma outra possibilidade para a formação de ligações químicas. O compartilhamento constitui-se na característica fundamental das *ligações covalentes*.

Trataremos, de início, das ligações iônicas, uma vez que existe para elas um modelo eletrostático bem simples. Faremos, em seguida, uma abordagem preliminar das ligações covalentes. Em cada caso, procura-

remos relacionar algumas características das substâncias com aspectos estruturais e o tipo de ligação presente.

5.1 Estabilidade das substâncias iônicas

Nas substâncias iônicas, há uma transferência de elétrons de um átomo para outro. Aquele que perde elétrons transforma-se num *cátion* (geralmente é um metal dos grupos IA ou IIA), enquanto o átomo que os ganha torna-se um *ânion* (geralmente, um não-metal dos grupos VIA ou VIIA).

A estabilidade termodinâmica das substâncias iônicas será maior se prevalecerem as seguintes condições:

– *não* ser muito elevada a energia *gasta* com a ionização do metal;

– *ser alta* a energia *liberada* na adição de elétrons ao não-metal.

Exercício 5.1

Por que compostos iônicos geralmente envolvem metais dos grupos IA e IIA e não-metais dos grupos VIA e VIIA?

Todavia, mesmo no caso mais favorável do fluoreto de césio, a soma $\Delta H_i^\ominus + \Delta H_{ae}^\ominus$ é *endotérmica*. Para este composto,

$$\Delta H_i^\ominus(\mathrm{Cs,g}) + \Delta H_{ae}^\ominus(\mathrm{F,g}) = 375{,}7 + (-328{,}0) = 47{,}7\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}.$$

Exercício 5.2

Utilize os valores tabelados de energias de ionização (Tab. A.2) e de afinidades eletrônicas (Tab. 1.3) para calcular as somas $\Delta H_i^\ominus + \Delta H_{ae}^\ominus$ para todos os haletos alcalinos. A que composto corresponde a soma menos endotérmica?

Devemos ainda lembrar, como vimos no Cap. 1, que há um gasto adicional de energia para *atomizar* as substâncias elementares, antes de ocorrerem as transferências de elétrons. Para o exemplo em foco,

$$\Delta H_{at}^\ominus(\mathrm{Cs,s}) + \tfrac{1}{2}\Delta H_{at}^\ominus(\mathrm{F_2,g}) = 76{,}1 + \tfrac{1}{2} \times 158 = 155\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}.$$

Portanto, o processo de formação de íons é sempre bastante endotérmico. Como se explica, então, a estabilidade dos compostos iônicos?

Ela é devida à *energia de interação eletrostática* entre os íons de cargas opostas. Nas substâncias iônicas, cátions e ânions distribuem-se regularmente no espaço, formando *redes cristalinas*, em que as interações atrativas são maximizadas e as repulsivas, minimizadas.

Na verdade, fica evidente a importância da interação eletrostática quando se considera um único *par iônico*, formado por um cátion de carga Z_+ e um ânion de carga Z_-.

A energia de interação, que pode ser derivada da lei de Coulomb, é dada por

$$E = \frac{Z_+ Z_- e^2}{4\pi\varepsilon_o r}. \qquad (5.1)$$

Nessa expressão, e é a carga do elétron ($1{,}60 \times 10^{-19}$ C), ε_o é a constante dielétrica do vácuo ($8{,}85 \times 10^{-12}$ C^2 J^{-1} m^{-1}) e r é a separação entre os íons.

Na medida em que Z_+ e Z_- têm sinais opostos, a *energia* será *negativa*, conforme esperado, uma vez que a energia potencial do sistema *diminui* para interações favoráveis.

Apliquemos a eq.(5.1) para calcular o valor da energia de interação eletrostática em *um mol* de pares de íons gasosos de CsF, em que a separação interiônica experimental, nessa fase, é igual a $2{,}35 \times 10^{-10}$ m:

$$E = \frac{6{,}02\times10^{23}\,\text{mol}^{-1}(+1)(-1)(1{,}60\times10^{-19}\,\text{C})^2}{4\times3{,}14\times(8{,}85\times10^{-12}\,\text{C}^2\,\text{J}^{-1}\,\text{m}^{-1})(2{,}35\times10^{-10}\,\text{m})} \times$$

$$\times \frac{1\,\text{kJ}}{1000\,\text{J}} = -590\,\text{kJ mol}^{-1}.$$

(Notemos a introdução da constante de Avogadro e do fator de conversão de J para kJ).

Esse valor já é suficientemente negativo para compensar a soma desfavorável de $\Delta H^\ominus_i$(Cs,g) + $\Delta H^\ominus_{ae}$(F,g) + $\Delta H^\ominus_{at}$(Cs,s) + $\frac{1}{2}\Delta H^\ominus_{at}$($F_2$,g). No sólido cristalino, o balanço energético é ainda mais exotérmico, como veremos ao abordarmos as *energias de rede*.

5.2 Propriedades das substâncias iônicas

Os compostos iônicos são, em geral, maus condutores de eletricidade no estado sólido, mas bons condutores quando fundidos ou dissolvidos. A condução, nos dois últimos casos, pode ser explicada pela presença de íons que, submetidos a um campo elétrico, movimentam-se, carregando a corrente elétrica. No estado sólido, os íons estão restritos às suas posições de equilíbrio na rede cristalina e não podem, pois, deslocar-se.

Vale a pena notar que as evidências experimentais favoráveis à existência de íons no estado líquido ou em solução não implicam necessariamente que eles estejam presentes no estado sólido. Como, então, estamos convencidos de que os sólidos "iônicos" são mesmo formados por íons?

Em primeiro lugar, uma evidência indireta. As energias de rede que podem ser calculadas com base no modelo eletrostático estão, como veremos, em ótima concordância com os valores experimentais derivados do ciclo de Born-Haber (discutido no Cap. 1).

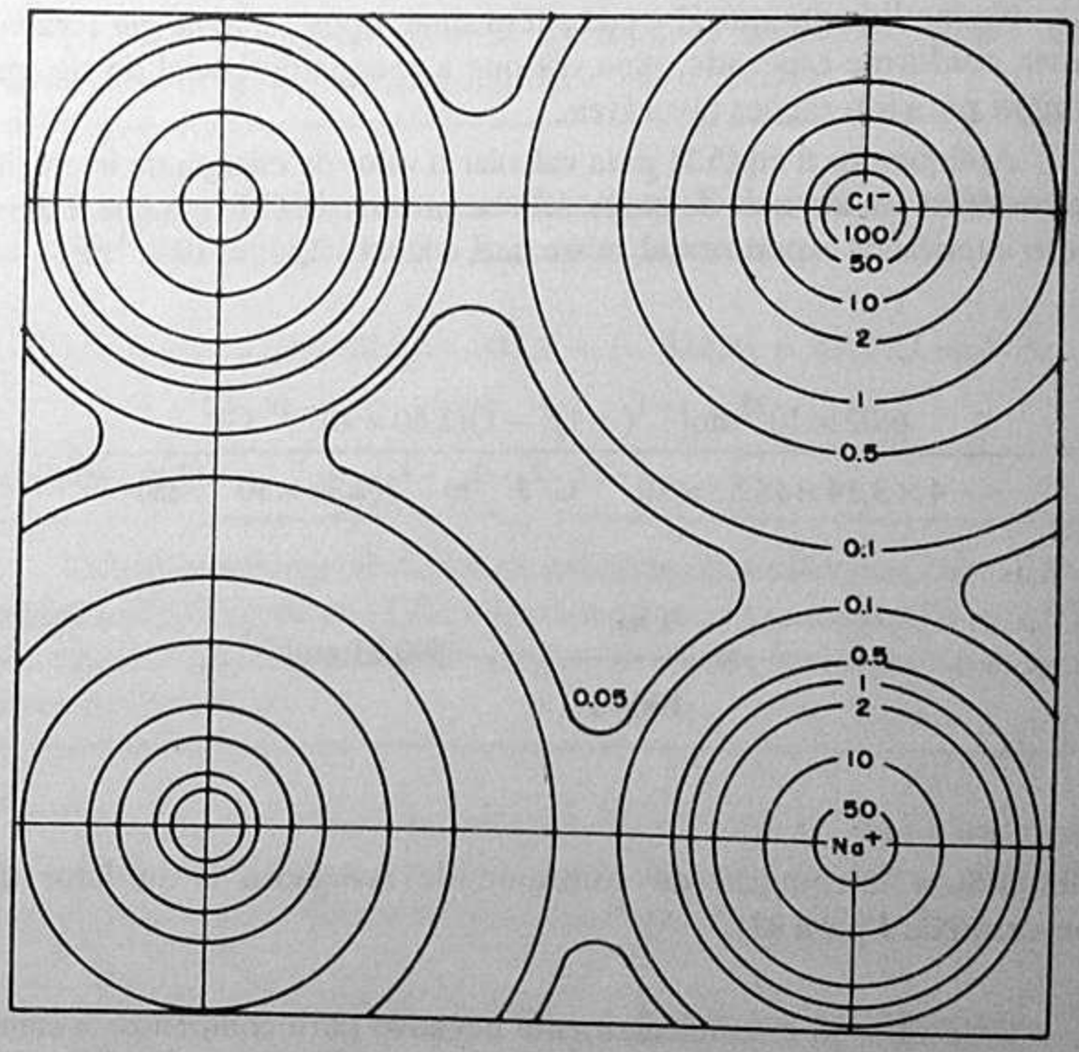


Figura 5.1. **Mapa de densidade eletrônica para o cloreto de sódio .** [Adaptado de Schoknecht, G. *Z. Naturforsch.*, *12A*: 983, 1957].

Todavia, a *prova* da existência de íons nos cristais vem dos *mapas de densidade eletrônica* (fig. 5.1), obtidos a partir de cristalografia de raios X. Nessa técnica experimental,[1] não só a *separação* dos íons pode ser determinada, como é possível chegar, através de medidas detalhadas, aos valores das densidades eletrônicas. Por integração, obtém-se o número de elétrons em torno de cada núcleo. Para o NaCl, os valores mostram, dentro do erro experimental, a transferência de um elétron do sódio para o cloro.

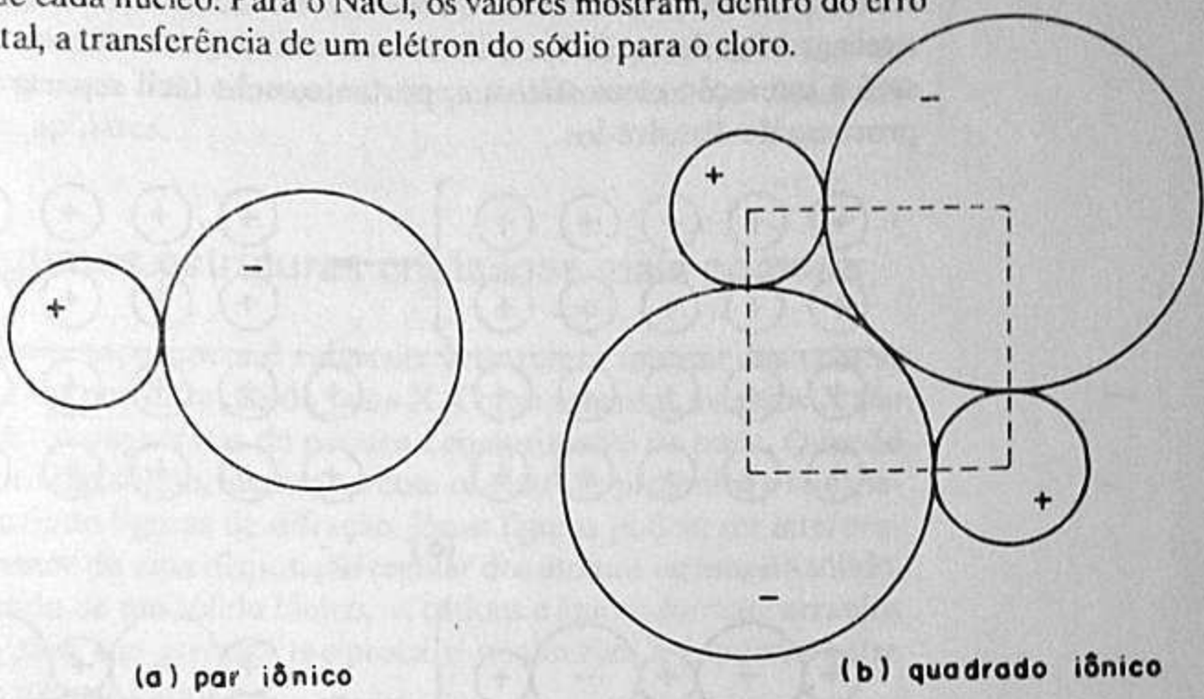


Figura 5.2. **Agregados iônicos: (a) par iônico; (b) quadrado iônico.**

Exercício 5.3

Com referência à fig. 5.1: a) Qual íon é Na^+? b) Qual é o valor da separação interiônica?

Outras propriedades características dos compostos iônicos são seus elevados pontos de fusão e de ebulição. Esses podem ser ligados à natureza das ligações iônicas, que são *fortes e não-direcionais*. (Elas são não-direcionais na medida em que um dado íon interage eletrostaticamente em *todas as direções* com os demais íons da rede cristalina).

Para fundir e/ou vaporizar um composto iônico, deve-se fornecer energia térmica suficiente para vencer a poderosa atração eletrostática que mantém os íons juntos. Mesmo levando-se em conta que, em geral, não ocorre atomização nesses processos (há agregados iônicos, como pares e quadrados, mesmo na fase gasosa, fig. 5.2), ainda assim a energia térmica necessária é considerável e os pontos de fusão e ebulição são elevados.

Os compostos iônicos apresentam-se como substâncias duras, porém quebradiças. De novo, são duros porque as interações que

1. A cristalografia de raios X surgiu com von Laue em 1912. A primeira estrutura determinada foi a do NaCl, em 1913, por Bragg.

mantêm os íons juntos são fortes. Entretanto, se se conseguir deslocar uma camada em relação à adjacente (fig. 5.3), íons de mesma carga ficam juntos e repelem-se fortemente, levando à ruptura do cristal.

Finalizando nosso apanhado geral sobre as propriedades dos compostos iônicos, lembraremos que eles são solúveis quase sempre em solventes polares de constantes dielétricas elevadas. Isso se torna fácil de explicar à luz da eq. (5.1). Quanto maior for ε_o, tanto menos exotérmica será a interação eletrostática e, portanto, mais fácil separar os íons no processo de dissolvê-los.

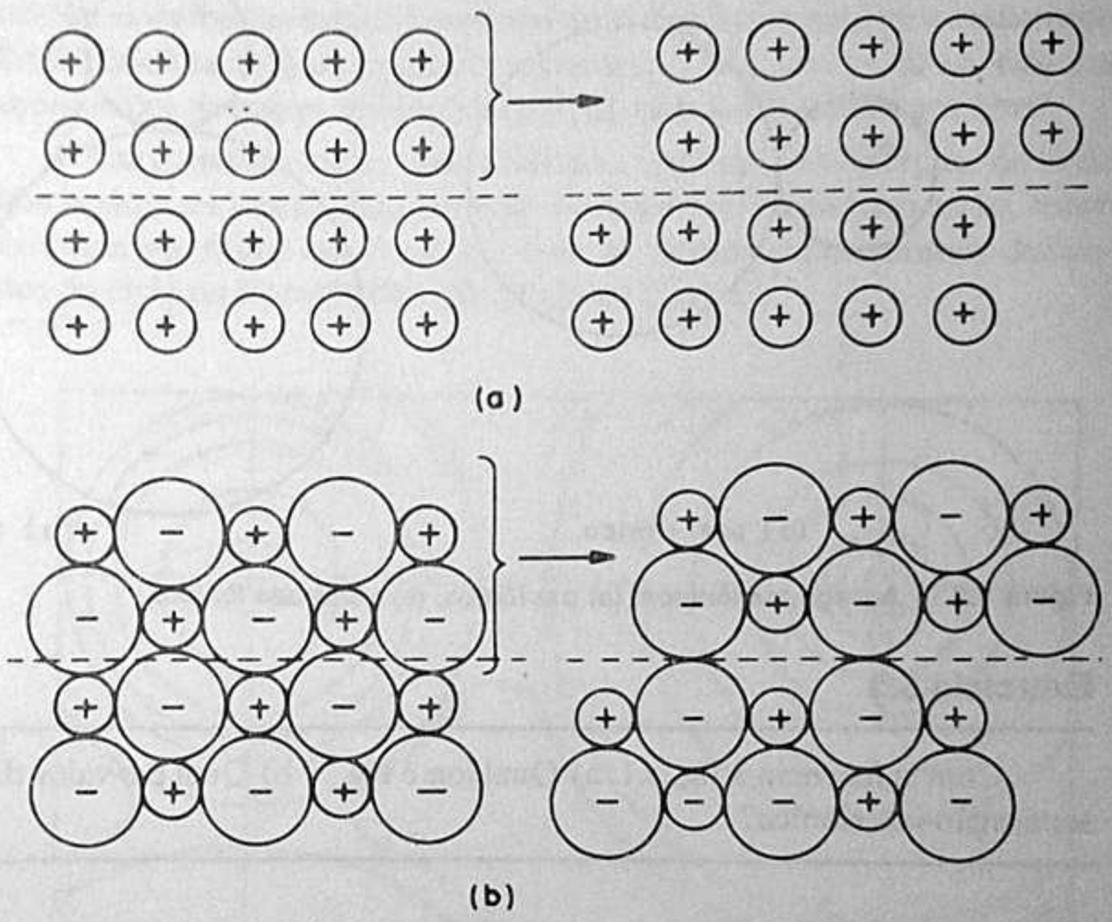


Figura 5.3. **Clivagem de (a) cristal metálico, (b) um cristal iônico.** Em (a), ao contrário de (b), o deslocamento de uma camada em relação à outra não gera forças repulsivas.

Exercício 5.4

A constante dielétrica da amônia é aproximadamente 25 vezes maior do que a do vácuo. A interação eletrostática entre íons é maior ou menor nesse solvente? Quantas vezes?

Uma explicação alternativa para a dissolução está na termodinâmica do processo. Para que a dissolução seja espontânea, é necessário que

$\Delta G^{\circ}_{dis} = \Delta H^{\circ}_{dis} - T\,\Delta S^{\circ}_{dis} < 0$. O termo entrópico pode ou não ser favorável.[2] Quanto à entalpia, se um cristal se dissolve, estão sendo substituídas as interações cátion-ânion por interações entre esses íons e as moléculas *polares* do solvente. Essas últimas interações, se bem que mais fracas, são mais numerosas, de modo que, se ΔH°_{dis} é suficientemente negativo, a dissolução resulta termodinamicamente favorável.[3]

As interações eletrostáticas entre íons e solventes *apolares* são, via de regra, pequenas. Dessa forma, os compostos iônicos não se dissolvem em solventes apolares.

5.3 Algumas estruturas cristalinas mais comuns

Evidência experimental referente à estrutura interna dos cristais pode ser obtida por difração de raios X. Como sabemos, os raios X são radiações eletromagnéticas de pequeno comprimento de onda. Quando incidem sobre um sólido, interagem com os elétrons presentes e se espalham, produzindo figuras de difração. Essas figuras podem ser interpretadas em termos de uma disposição regular dos átomos ou íons no sólido. Em se tratando de um sólido iônico, os cátions e ânions formam arranjos que maximizam sua atração recíproca e minimizam a repulsão entre espécies de mesma carga.

Há diversos tipos de estruturas cristalinas, dependendo dos tamanhos relativos dos íons e de suas cargas, como discutiremos a seguir. Em qualquer estrutura, pode ser escolhida uma *célula unitária*, definida como a menor unidade do cristal que possui toda a sua simetria. Isso significa que o cristal inteiro pode ser gerado pela repetição de sua célula unitária. Consideraremos quatro tipos de estruturas cristalinas mais comuns.

a) Estrutura do cloreto de césio

A célula unitária do CsCl é cúbica, sendo equivalentes as posições dos cátions e dos ânions. Assim, um dado íon (ou o césio ou o cloreto) ocupa o centro do cubo e os contraíons[4] situam-se nos vértices, conforme esquematizado na fig. 5.4. O íon do centro pertence inteiramente à célula considerada, já que está todo dentro dela. O mesmo não ocorre com os íons dos vértices, que são compartilhados pelos cubos vizinhos. Pela fig. 5.5, que dá uma idéia melhor do empacotamento dos íons no cristal, pode-se perceber que cada íon em um vértice é compartilhado por 8 cubos adjacentes.

Um outro conceito importante é o de *número de coordenação* (NC), definido como o *número de vizinhos mais próximos* de um determi-

2. ΔS°_{dis} pode ser negativo se a solvatação dos íons for tal que as moléculas do solvente tenham seu movimento translacional significativamente diminuído. Cf. Dasent (1982) p. 25.

3. Naturalmente, a dissolução pode ser favorável mesmo se $\Delta H^{\circ}_{dis} > 0$: basta que $|\Delta H^{\circ}_{dis}| < |T\Delta S^{\circ}_{dis}|$.

4. Em relação a um determinado íon, o contraíon é o íon de carga oposta. Assim, o contraíon do íon Cs^+ é o íon Cl^- e vice-versa.

nado átomo ou íon. Como se pode ver pelas representações da célula unitária do CsCl, o número de coordenação é igual a 8 para qualquer dos íons. Esta coordenação é denominada *cúbica*, já que os vizinhos mais próximos de um determinado íon situam-se nos vértices de um cubo.

Cristalizam-se nessa estrutura os cloretos, brometos e iodetos de césio e tálio e muitos outros compostos e ligas metálicas.

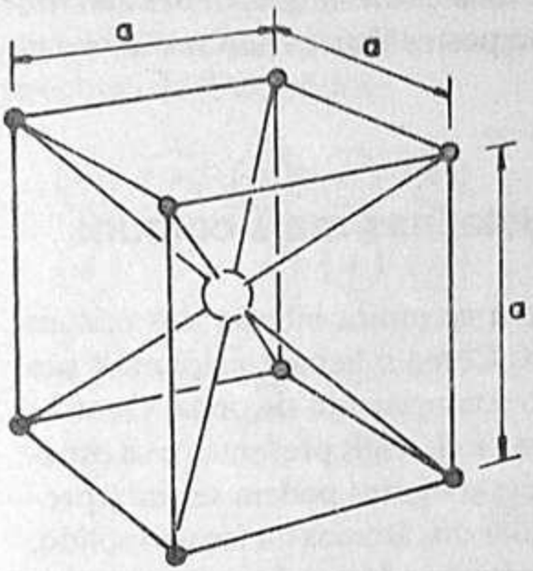


Figura 5.4. Célula unitária do cloreto de césio: coordenação cúbica.

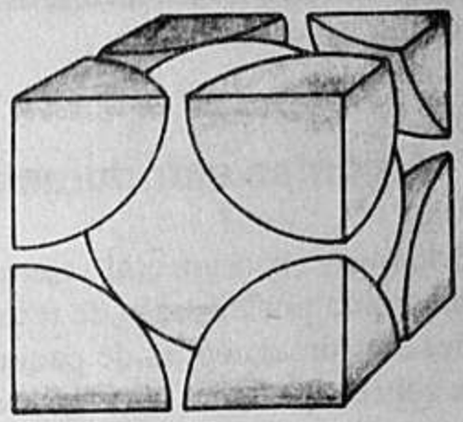


Figura 5.5. Empacotamento dos íons na célula unitária de CsCl.

Exercício 5.5

Considere a fig. 5.7. Qual é o NC do cátion (esferas menores)? E o do ânion?

b) Estrutura do cloreto de sódio

A estrutura do NaCl é uma das mais comuns, pois é adotada por todos os haletos alcalinos (à exceção de CsCl, CsBr e CsI), pelos haletos de prata (exceto AgI) e pela maioria dos compostos entre os metais alcalinos-terrosos e os não-metais do grupo VIA.

A célula unitária, ilustrada na fig. 5.6, é também cúbica, com cátions e ânions ocupando posições equivalentes. Um dado íon localiza-se no centro de um octaedro regular e os contraíons situam-se nos seus vértices. Dessa forma, a coordenação é *octaédrica* e NC = 6 para cátions e ânions.

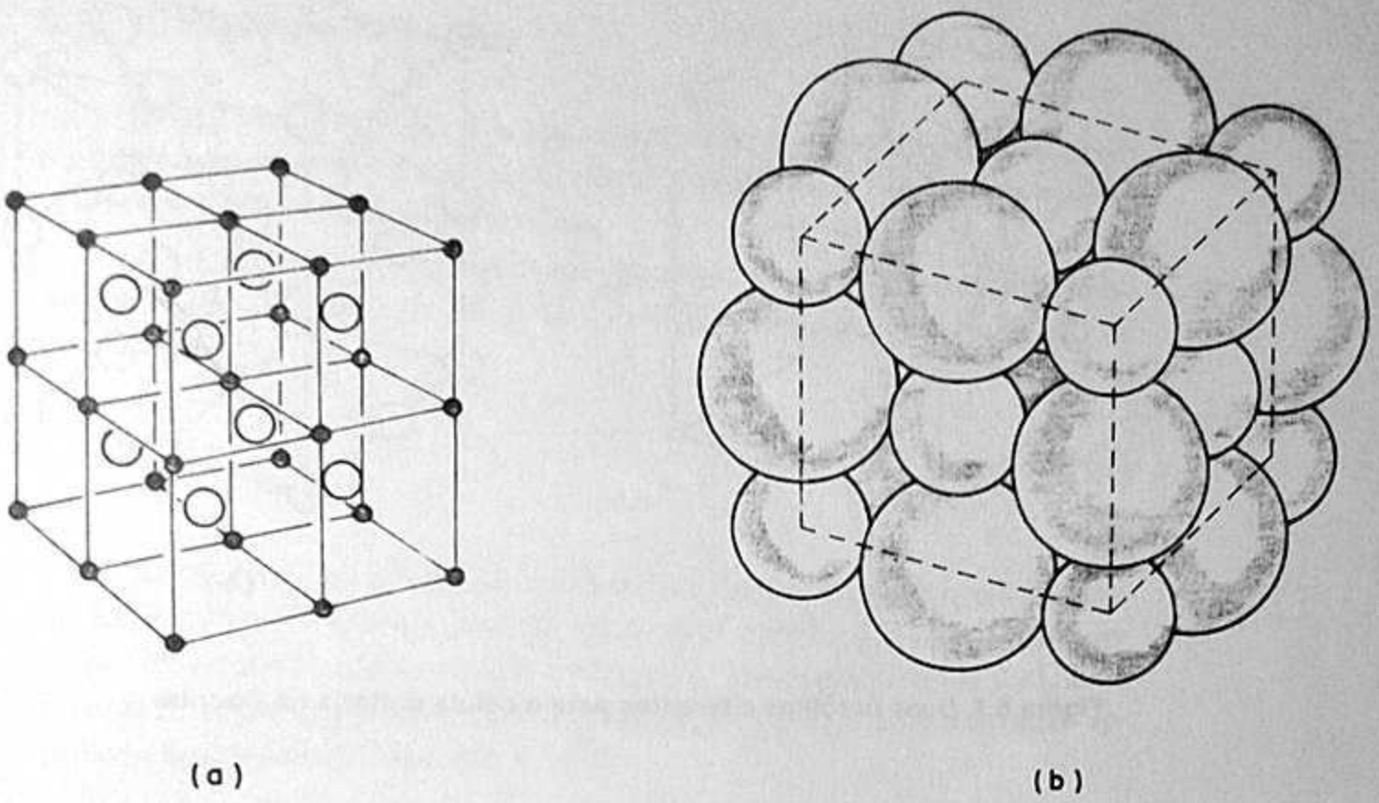


Figura 5.6. **Célula unitária do cloreto de sódio: coordenação octaédrica e empacotamento dos íons.**

Exercício 5.6

Utilize a fig. 5.5 e a fig. 5.6 para calcular quantos íons há em cada célula unitária de CsCl e de NaCl.

c) Estrutura da fluorita, CaF_2

Na estrutura da fluorita, as posições dos cátions e ânions não são equivalentes e é fácil perceber por quê. Pela estequiometria do composto, o número de ânions é o dobro do número de cátions, o que torna impossível a troca de posição de uns com outros.

A célula unitária da fluorita pode ser escolhida de dois modos diferentes, ilustrados na fig. 5.7. A coordenação do cátion é cúbica (NC = 8) e, a do ânion, tetraédrica (NC = 4).

Há vários dialetos e dióxidos que adotam essa estrutura, entre os quais SrF_2, BaF_2, $SrCl_2$, $BaCl_2$, ZrO_2, ThO_2 e UO_2. A estrutura da *antifluorita*, observada, por exemplo, em Li_2O, Na_2O e K_2O, tem a mesma geometria, porém com cátions e ânions em posições invertidas.

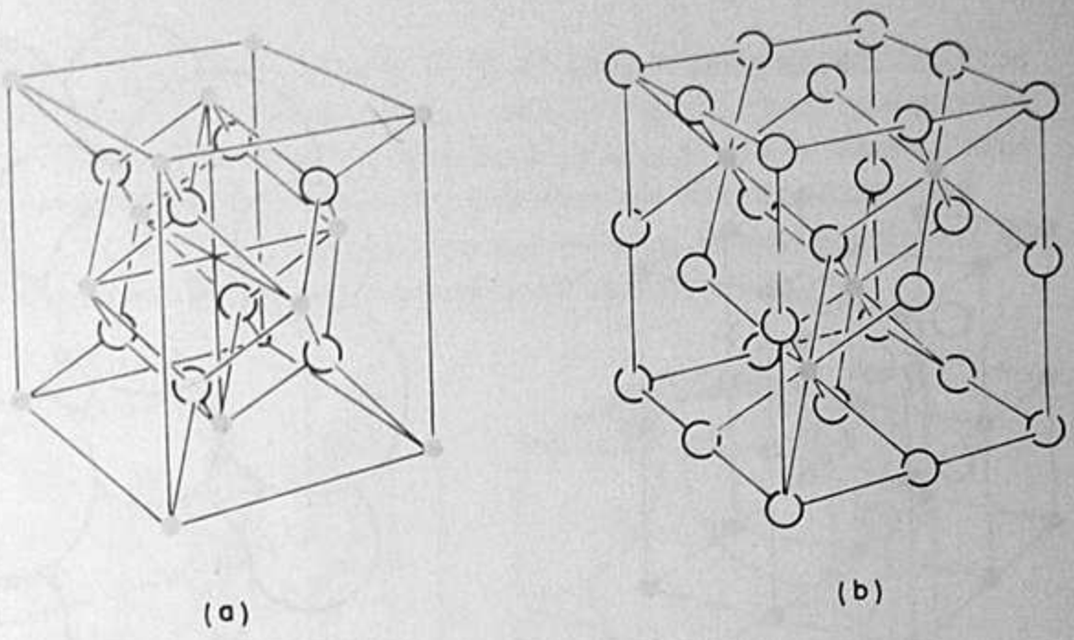


Figura 5.7. Duas escolhas diferentes para a célula unitária da fluorita.

d) Estrutura do rutilo, TiO_2

A célula unitária da estrutura do rutilo, ao contrário das anteriores, não é cúbica. Ela está representada na fig. 5.8, onde se pode ver que uma das dimensões é menor do que as outras duas. Também aqui as posições de cátions e ânions não são equivalentes. Os números de coordenação têm os valores respectivos de 6 e 3. Vários óxidos metálicos (SnO_2 e PbO_2, por exemplo) e difluoretos de metais de transição cristalizam-se com essa estrutura.

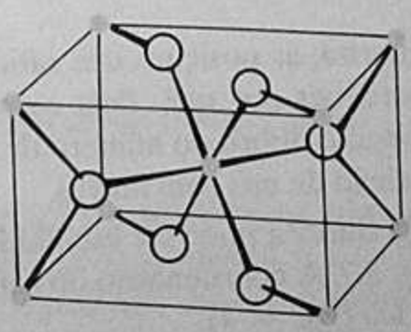


Figura 5.8. Célula unitária do rutilo.

5.4 Energia de rede

Como vimos no Cap. 1, a energia de rede é aquela liberada quando o número apropriado de íons gasosos é reunido para formar um mol do sólido iônico correspondente, a 0 K.

A energia é *liberada*, uma vez que íons de cargas opostas atraem-se mutuamente. Para *um par* de íons, a energia é dada pela eq.(5.1), que vimos há pouco:

$$E = \frac{Z_+ Z_- e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}. \qquad (5.1)$$

Nesse caso, há apenas *uma* interação cátion-ânion. Em um *quadrado iônico* (fig. 5.9), o número de interações passa a ser *seis*: quatro interações atrativas cátion-ânion (em que a separação é igual a r), uma interação repulsiva cátion-cátion (separação: $r\sqrt{2}$) e uma interação repulsiva ânion-ânion (também a $r\sqrt{2}$).

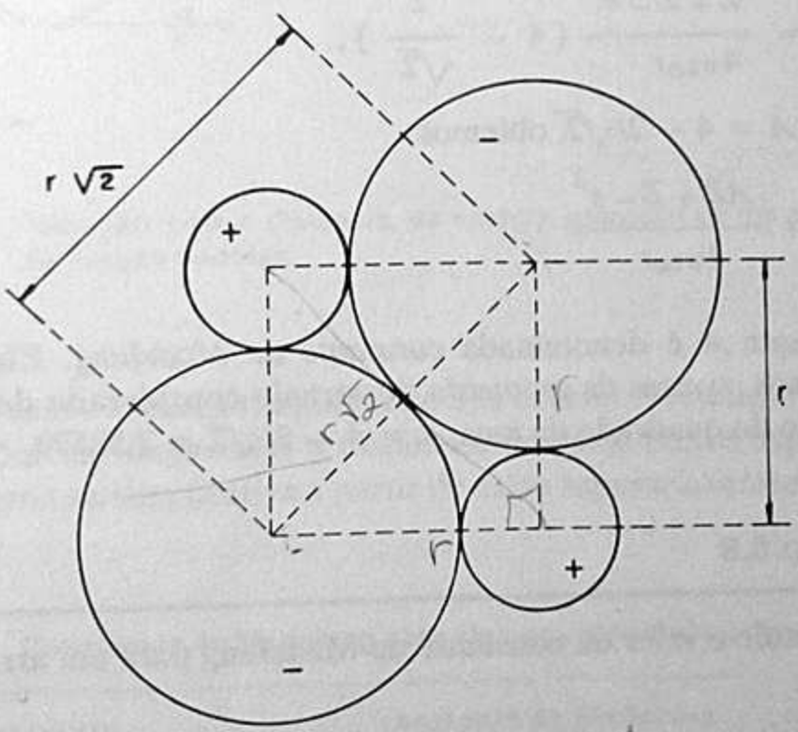


Figura 5.9. Distâncias de interação em um quadrado iônico.

A energia de interação eletrostática *total* será dada, portanto, pela soma de 6 parcelas. O fator comum $Z_+Z_-e^2/(4\pi\varepsilon_0)$ pode ser colocado em evidência:

$$E = \frac{Z_+ Z_- e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r} + \frac{1}{r} + \frac{1}{r} - \frac{1}{r\sqrt{2}} - \frac{1}{r\sqrt{2}}\right) =$$

$$= \frac{Z_+ Z_- e^2}{4\pi\varepsilon_0} \left(\frac{4}{r} - \frac{2}{r\sqrt{2}} \right). \qquad (5.2)$$

Os sinais dos termos entre parênteses levam em conta que a fração que os precede é sempre negativa.

Exercício 5.7

a) Por que a fração $(Z_+Z_-e^2)/(4\pi\varepsilon_0)$ é sempre negativa?
b) Na eq.(5.2), que representa o termo $(4/r)(Z_+Z_-e^2)/(4\pi\varepsilon_0)$?
c) Responda a mesma pergunta do item b para o termo $[2/(r\sqrt{2})](Z_+Z_-e^2)/(4\pi\varepsilon_0)$.

Na eq.(5.2), r também pode ser colocado em evidência:

$$E = \frac{Z_+ Z_- e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \left(4 - \frac{2}{\sqrt{2}} \right). \qquad (5.3)$$

Fazendo $A = 4 - 2/\sqrt{2}$, obtemos

$$E = \frac{AZ_+ Z_- e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}. \qquad (5.4)$$

A constante A é denominada *constante de Madelung*. Ela depende, como vimos, apenas da *geometria* do arranjo considerado de íons. Para o exemplo do quadrado de íons, $A = 4 - 2/\sqrt{2} = 2{,}58579$.

Exercício 5.8

Calcule o valor da constante de Madelung para um arranjo linear de 3 íons:

À medida que o arranjo vai ficando maior, aumenta o número de interações, tanto atrativas quanto repulsivas. Em um sólido cristalino, com uma rede infinita, há um número infinito de interações. A constante de Madelung será igual, nesse caso, à soma dos termos de uma série infinita.

Naturalmente, cada tipo de estrutura cristalina possui uma constante de Madelung característica. A Tab. 5.1 lista os valores dessa constante para algumas estruturas comuns.[5]

5. Uma prática antiga, mas que infelizmente ainda ocorre, é a incorporação (parcial) das cargas dos íons na constante de Madelung. Recomendamos, pois, atenção, ao utilizarem-se os valores da literatura.

A energia potencial eletrostática de um par de íons é tomada como zero se a distância entre eles é infinita. Entretanto, à medida que cátions e ânions se aproximam uns dos outros, a energia se torna cada vez mais negativa (fig. 5.10). Não houvesse repulsão entre as nuvens eletrônicas, sua separação tenderia para zero e a energia, para $-\infty$ [cf. as eqs.(5.1) a (5.4)].

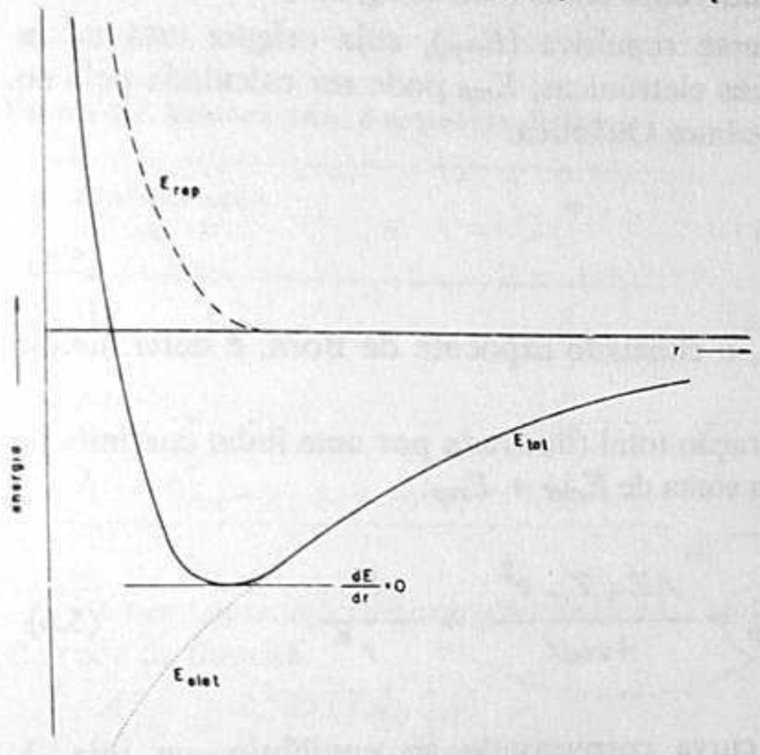


Figura 5.10. Variação, com a distância, da energia potencial de um par de íons de cargas opostas.

Obviamente, essa situação limite não ocorre. A repulsão entre nuvens eletrônicas, desprezível a distâncias maiores, cresce exponencialmente e torna-se significativa a partir de certa separação entre os íons.

Tabela 5.1. Constantes de Madelung para algumas estruturas comuns.

estrutura	constante de Madelung
cloreto de césio (CsCl)	1,76267
cloreto de sódio (NaCl)	1,74756
blenda (ZnS)[6]	1,63806
wurtzita (ZnS)	1,64132
fluorita (CaF_2)	2,51939
rutilo (TiO_2)	2,408(*)
córindon (Al_2O_3)	4,1719(*)

(*) valores exatos dependem de detalhes das estruturas

6. Blenda e wurtzita são duas formas cristalinas do sulfeto de zinco, ambas apresentando coordenação tetraédrica para cátions e ânions.

Há, portanto, duas contribuições para a energia de interação total do par de íons:

– uma componente eletrostática (E_{elet} na fig. 5.10), que pode ser calculada pela eq. (5.4) e que resulta, como vimos, das atrações e repulsões entre íons, considerados como esferas rígidas;

– uma componente repulsiva (E_{rep}), cuja origem está na interpenetração das nuvens eletrônicas; E_{rep} pode ser calculada pela eq. (5.5), sugerida pela Mecânica Quântica:

$$E_{rep} = \frac{B}{r^n} \cdot \tag{5.5}$$

B é uma constante e n, o chamado expoente de Born, é determinado experimentalmente.

A energia de interação total (ilustrada por uma linha contínua na fig. 5.10), será dada pela soma de $E_{elet} + E_{rep}$:

$$E_{tot} = E_{elet} + E_{rep} = \frac{AZ_+ Z_- e^2}{4\pi\varepsilon_o r} + \frac{B}{r^n} \cdot \tag{5.6}$$

O ponto mínimo da curva corresponde ao equilíbrio, ou seja, à separação interiônica e à energia de rede experimentais. Nesse ponto, a derivada de E_{tot} com relação a r é igual a zero:

$$\frac{dE_{tot}}{dr} = 0 = \frac{AZ_+ Z_- e^2}{4\pi\varepsilon_o r^2} \quad \frac{nB}{r^{n+1}} \cdot \tag{5.7}$$

Daí obtemos o valor da constante B que, substituído na eq. (5.6), leva a

$$E_{tot} = \frac{AZ_+ Z_- e^2}{4\pi\varepsilon_o r} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \cdot \tag{5.8}$$

Para obtermos a energia de *um mol* de um composto iônico, multiplicamos a eq.(5.8) pela constante de Avogadro e E_{tot} passa a ser a *energia de rede*:

$$E_r = \frac{NAZ_+ Z_- e^2}{4\pi\varepsilon_o r} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \cdot \tag{5.9}$$

Essa é a equação de Born-Landé a que nos referimos no Cap. 1. As energias de rede calculadas por seu intermédio são bastante próximas dos valores obtidos pelo ciclo de Born-Haber. Na medida em que ela se baseia em um modelo eletrostático, o fato de reproduzir os valores

termoquímicos reforça a proposição da existência de íons nos sólidos.

Os expoentes de Born podem ser obtidos a partir de dados de compressibilidade dos cristais. Pauling,[7] entretanto, sugeriu valores aproximados, reproduzidos na Tab. 5.2. Como pode ser visto, n depende da configuração do íon.

Tabela 5.2. Valores de n, o expoente de Born.

configuração do íon	n
He	5
Ne	7
Ar, Cu^+	9
Kr, Ag^+	10
Xe, Au^+	12

Como aplicação da equação de Born-Landé, calculemos a energia de rede da fluorita.

A = 2,529 (Tab. 5.1)
N = $6{,}022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$
Z_+ = +2 (carga de Ca^{2+})
Z_- = −1 (carga de F^-)
e = $1{,}602 \times 10^{-19}\ \text{C}$
ε_o = $8{,}854 \times 10^{-12}\ \text{C}^2\ \text{J}^{-1}\ \text{m}^{-1}$
r = $1{,}43 \times 10^{-10}$ m (raio de Ca^{2+} + raio de F^-, Tab. A.4, no Apêndice)
n = 8 (média entre os valores para Ca^{2+} e F^-, Tab. 5.2).

O valor obtido, $-2520\ \text{kJ mol}^{-1}$, apresenta uma discrepância de 4% em relação à variação de *entalpia* obtida pelo ciclo de Born-Haber, igual a $-2635\ \text{kJ mol}^{-1}$.

Valores mais próximos podem ser conseguidos quando se usa uma função mais elaborada para o termo repulsivo e pela introdução de correções diversas, inclusive uma de temperatura (de 0 para 298 K); ou, ainda, ao se levar em conta a diferença entre energia e entalpia, conforme discutido no Cap. 1. Usualmente, entretanto, a eq.(5.9) é adequada.

Uma aplicação interessante da equação de Born-Landé é no cálculo de energias de rede de compostos não-existentes, com a finalidade de se analisar sua estabilidade termodinâmica. De posse da energia de rede, obtém-se a entalpia padrão de formação do composto, suficiente para se discutir a sua estabilidade, se $\Delta S^\ominus$ não for muito grande. No Cap. 1, por

7. Linus Pauling, nascido em 1901, é um dos mais importantes químicos do século. Recebeu o prêmio Nobel de Química em 1954 e o da Paz em 1963. Muitas idéias que apresentaremos aqui vêm de sua obra "The Nature of the Chemical Bond" (1960), cuja primeira edição é de 1939.

exemplo, quando abordamos o composto $CaF_{(s)}$, tivemos de utilizar uma estimativa de sua energia de rede, obtida através da eq.(5.9).

Exercício 5.9

Calcule a energia de rede do composto hipotético $Ca^{+}F^{-}_{(s)}$. Suponha a mesma estrutura e a mesma separação interiônica ($2{,}67 \times 10^{-10}$ m) observadas no fluoreto de potássio.

5.5 Raios iônicos

A expressão que deduzimos para o cálculo da energia de rede pressupõe a existência de íons esféricos rígidos. Na medida em que os valores que se obtêm são próximos dos experimentais, adquirimos confiança no modelo. Parece, pois, razoável que se possa atribuir a cada íon um *raio* característico. Para um dado composto, a soma dos raios levaria à separação interiônica, que aparece na equação de Born-Landé.

Através da difração de raios X, distâncias internucleares podem ser obtidas com grande precisão. Desde que se disponha também de mapas de densidade eletrônica, como aquele da fig. 5.1, podemos dizer que um íon acaba e outro começa no ponto em que a densidade eletrônica é mínima.

Exercício 5.10

Através da fig. 5.1, determine os raios dos íons sódio e cloreto. Compare os valores obtidos com aqueles dados na Tab. A.4.

Mapas com esse tipo de detalhe são relativamente recentes e não muito numerosos. Todavia, já permitiram a montagem de um conjunto amplo de raios iônicos (Tab. A.4).[8]

Vê-se, pela Tab. A.4, que os raios aumentam com o número de coordenação (NC). A explicação é a seguinte: à medida que o NC de um dado íon aumenta, torna-se maior a repulsão interiônica entre os contraíons que, se afastando, deixam um espaço maior para o íon considerado, o qual ocupa efetivamente esse espaço.

Como previsto, para um dado número de coordenação, os raios de espécies catiônicas diminuem com o aumento do número de oxidação.

8. R. D. Shannon (1976).

Para NC = 6, $r(Au^+) = 151$ pm e $r(Au^{3+}) = 99$ pm.

Exercício 5.11

Justifique a última afirmativa em termos do número de prótons e elétrons presentes nas espécies consideradas.

Para íons dos metais de transição, os raios dependem também do número de elétrons desemparelhados existentes. Esse aspecto será discutido no Cap. 7, dedicado à química de coordenação.

Antes do advento dos mapas de densidade eletrônica, os raios iônicos eram estimados por métodos indiretos. O primeiro conjunto de raios foi derivado por Landé, em 1920.

Ele supôs que em um cristal de iodeto de lítio, dada a disparidade de tamanho entre cátions e ânions, esses últimos se tangenciariam (fig. 5.11). Aplicando o teorema de Pitágoras, pode-se escrever que

$$(2r)^2 = [2r(I^-)]^2 + [2r(I^-)]^2 . \qquad (5.10)$$

Sendo $r = 300$ pm, chega-se a $r(I^-) = 212$ pm.

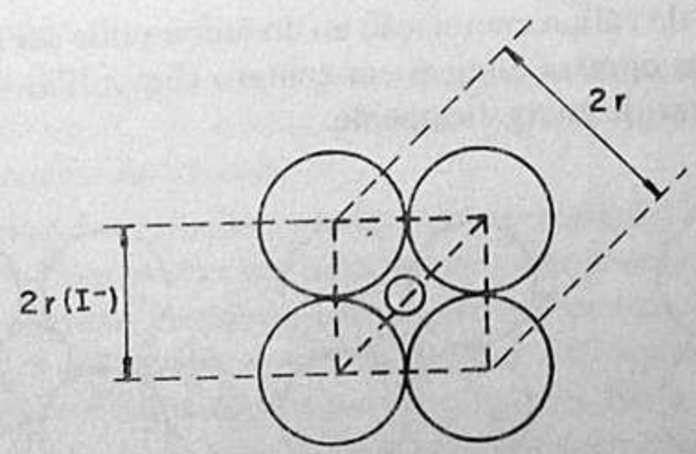


Fig 5.11. Tamanhos relativos de cátions e ânions em LiI, segundo Landé.

Tendo-se obtido o valor de *um* raio, outros podem ser calculados a partir das separações interiônicas. Notavelmente, os raios de Landé diferem pouco dos valores hoje aceitos.

Pauling propôs um método teórico para o cálculo dos raios. Em espécies isoeletrônicas, eles seriam inversamente proporcionais às cargas nucleares efetivas.

Se bem que não sejam complicados, não abordaremos os detalhes dos cálculos de Pauling. Ele obteve os raios de um grande número de íons e seus valores foram amplamente utilizados durante várias décadas. Só agora, os raios de Pauling estão sendo substituídos por outros derivados de mapas de densidade eletrônica. Em relação aos de Pauling, esses últimos são, em geral, 14 pm maiores para os cátions e 14 pm menores para os ânions.

5.6 O NC como função do quociente entre os raios

Um arranjo de íons será mais estável na medida em que espécies de mesma carga não fiquem em contato. Tomaremos, como exemplo, a coordenação octaédrica observada no cloreto de sódio, mas o método de análise é geral.

Consideremos, nessa estrutura, quatro ânions e um cátion cujos núcleos estejam em um mesmo plano. Esse arranjo é facilmente visível na fig. 5.6b. Vamos analisar agora três alternativas diferentes com relação ao tangenciamento dos íons. A fig. 5.12 apresenta uma seção transversal desses cinco íons.

O tamanho do cátion em relação ao do ânion pode ser tal que apenas íons de cargas opostas estejam em contato (fig. 5.12a). Essa é a situação mais favorecida energeticamente.

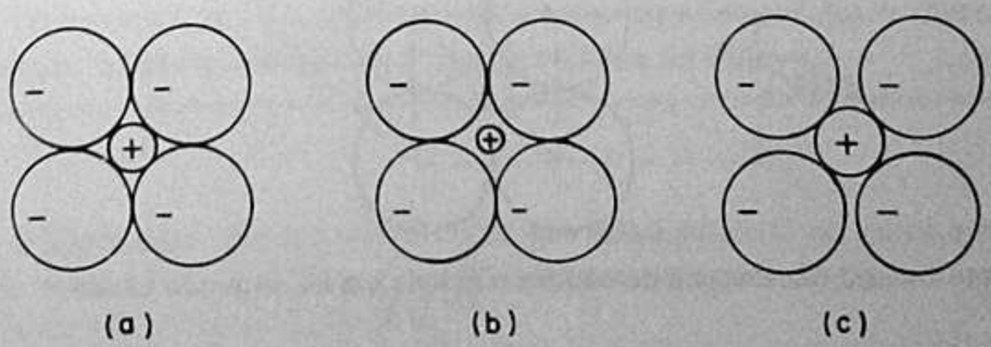


Figura 5.12. Três alternativas diferentes para os tamanhos relativos de cátions e ânions em um cristal do tipo do NaCl.

Por outro lado, o cátion pode ser tão pequeno que não haja contato cátion-ânion (fig. 5.12b). Isto é de todo desfavorável e os íons, normal-

mente, não são observados com essa estrutura.

A situação intermediária é aquela da fig. 5.12c, em que todos os íons se tangenciam. Existe, pois, um valor mínimo para o *quociente* raio do cátion/raio do ânion, r_+/r_-, *abaixo do qual um dado tipo de coordenação deixa de ser estável*. Com base no triângulo retângulo isósceles indicado na fig. 5.12c, mostra-se, por geometria ou trigonometria elementares, que $r_+/r_- = 0{,}414$ para a coordenação octaédrica.

Portanto, 0,414 é o valor do quociente r_+/r_- *abaixo* do qual haveria contato ânion-ânion e a coordenação octaédrica *não seria estável*.

Por considerações geométricas análogas, podem-se obter relações limites para outras coordenações. Os resultados estão na Tab. 5.3.

Tabela 5.3. Quociente de raios e número de coordenação.

NC	geometria	r_+/r_- mínimo	estruturas cristalinas comuns
4	tetraédrica	0,225	blenda, wurtzita
6	octaédrica	0,414	NaCl, rutilo
8	cúbica	0,732	CsCl, fluorita
12	dodecaédrica[9]	1,000	

A Tab. 5.3 mostra que a coordenação octaédrica é prevista para a *faixa* $0{,}414 < r_+/r_- < 0{,}732$. Quando $r_+/r_- > 0{,}732$, a coordenação cúbica passa a ser favorecida.[10]

Esse tipo de raciocínio, conhecido com *regra dos raios*, prevê corretamente os números de coordenação para um grande número de compostos. Há algumas exceções, como a dos sulfetos de zinco, que podem ser atribuídas ao caráter covalente parcial das ligações. (A regra dos raios pressupõe esferas rígidas, ou seja, ligações 100% iônicas).

Outras exceções, como o fato de SrO e BaO adotarem a estrutura do NaCl, são mais difíceis de serem racionalizadas.

9. A estrutura dodecaédrica não é observada em cristais iônicos simples. Ocorre, por exemplo, em óxidos complexos e em cristais metálicos.

Exercício 5.12

Utilizando os valores tabulados dos raios iônicos, calcule os quocientes r_+/r_- para ZnS, SrO, BaO e NaCl. Quais desses compostos violam a regra dos raios?

10. Números de coordenação mais altos são, em princípio, favorecidos, já que eles têm valores maiores da constante de Madelung. Cf. a Tab. 5.1.

5.7 A ligação covalente: a teoria dos octetos

A *teoria dos octetos*, proposta por G. N. Lewis em 1916, permite descrever de modo simples muitas moléculas covalentes. Segundo essa teoria, cada átomo em um composto covalente tende a adquirir o octeto através do *compartilhamento* de elétrons. Um octeto significa o nível de valência com a configuração s^2p^6, que é a configuração estável característica dos gases nobres. O hidrogênio, naturalmente, completa seu nível de valência com a configuração s^2.

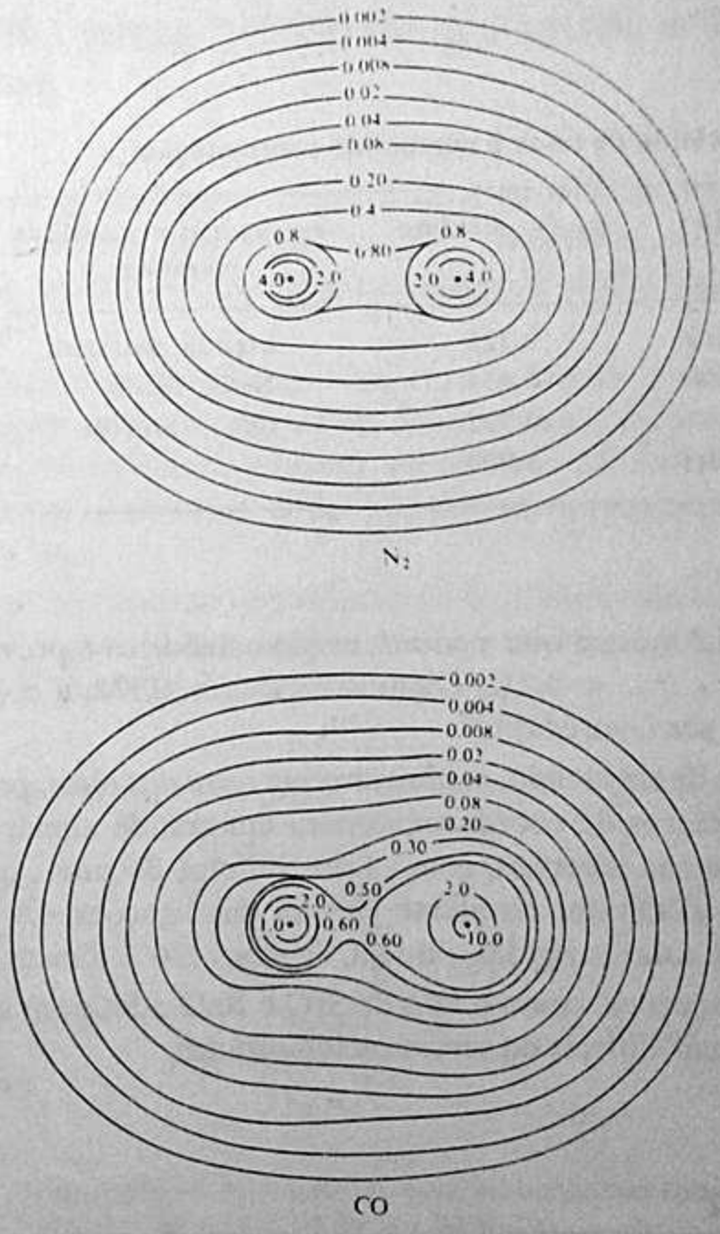
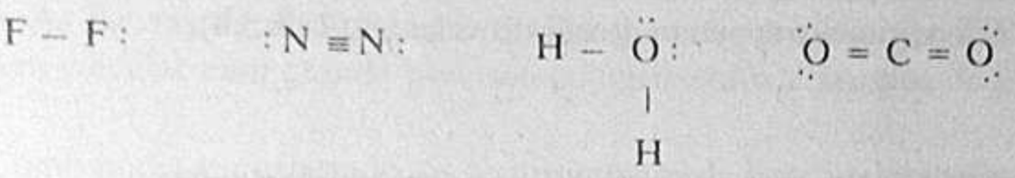


Figura 5.13. Mapas de densidade eletrônica das moléculas N_2 e CO. [Reproduzidos, com permissão, de Bader, R. F. W. & Bandrauk, A. D. *J. Chem. Phys.*, 49: 1653, 1968].

As *fórmulas de Lewis* abaixo ilustram a aplicação da teoria dos octetos às moléculas de flúor, nitrogênio, água e dióxido de carbono:



O compartilhamento de elétrons, que se constitui na característica fundamental da ligação covalente, pode ser apreciado nos mapas de densidade eletrônica da fig. 5.13. Não obstante as concentrações máximas de elétrons se encontrarem nas vizinhanças de cada núcleo, pode-se perceber que *a densidade eletrônica é bastante elevada na região internuclear, indicando, pois, que os elétrons estão sendo compartilhados*.

De acordo com a teoria dos octetos, podem ser distinguidos dois tipos de pares de elétrons nas moléculas em geral:

- pares compartilhados, que recebem o nome de *pares ligantes*;
- pares não-compartilhados, denominados *não-ligantes*, os quais, como o nome indica, não estão envolvidos na ligação.

Por exemplo, na molécula de água, o oxigênio tem dois pares ligantes e dois não-ligantes. Como ilustrado nas estruturas apresentadas e para efeito de simplicidade, os pares ligantes (e mesmo os não-ligantes) costumam ser representados por traços.

Exercício 5.13

Quantos pares de elétrons ligantes e não-ligantes há nas moléculas H_2, F_2, CH_4 e PCl_3?

5.8 Raios covalentes

Vimos, na Seção 5.5, que podem ser atribuídos aos íons *raios iônicos* característicos. Desde que as ligações em que eles estejam envolvidos não tenham um caráter covalente muito elevado, a soma dos raios iônicos reproduz, com boa aproximação, a distância internuclear experimental.

Diante disso, parece razoável a atribuição de *raios covalentes* a átomos participantes de ligações que se formem basicamente através do compartilhamento de elétrons.

O ponto de partida, nesse caso, não apresenta maiores dificuldades: toma-se como raio covalente de um dado átomo a metade do comprimento

de sua ligação simples homonuclear. Por exemplo, o raio covalente do cloro é igual a $\frac{1}{2} \times$ distância internuclear em $Cl_2 = \frac{1}{2} \times 199$ pm $= 100$ pm. Utilizando uns poucos raios determinados dessa forma, Pauling desenvolveu, em 1932, o primeiro conjunto de raios covalentes (Tab. 5.4).

Tabela 5.4. Alguns raios covalentes para ligações simples/pm.

				H
				30
B	C	N	O	F
86	77	70	66	58
	Si	P	S	Cl
	117	112	102	100
	Ge	As	Se	Br
	122	122	116	114
	Sn	Sb	Te	I
	140	140	143	134

Pode-se notar que os raios covalentes e as posições dos elementos na classificação periódica se correlacionam. As tendências são aquelas que podem ser previstas a partir das variações das cargas nucleares efetivas, discutidas no Cap. 4.

Exercício 5.14

Examinando a Tab. 5.4, explique por que, em um dado período, os raios covalentes diminuem com o aumento de Z. Explique ainda por que, numa família, eles aumentam com os valores de Z.

Em alguns casos, notavelmente para o carbono, hidrogênio e flúor, os valores foram escolhidos de modo a melhor reproduzir os dados experimentais para ligações heteronucleares. Essa é uma situação que lembra aquela discutida no Cap. 1, quando entalpias de ligação foram também otimizadas com o mesmo objetivo.

Para chegarmos aos raios covalentes, necessitamos, pois, das separações internucleares, ou seja, dos comprimentos de ligação. Como esses são determinados experimentalmente?

Há várias técnicas, uma das quais mencionamos no Cap. 4: a difração de elétrons. Quando um feixe de elétrons passa através de um gás ou vapor a baixa pressão, os elétrons são difratados pelos núcleos dos átomos. As figuras de difração, constituídas por círculos concêntricos, permitem calcular com grande precisão comprimentos e ângulos de ligação.

Como podia ser esperado, os comprimentos de ligação dependem do número de pares de elétrons compartilhados, ou seja, da *multiplicidade* da ligação. Quanto maior for a multiplicidade, tanto *mais curto* será seu comprimento. Na verdade, essa correlação é bastante usada para detetar o caráter múltiplo parcial de ligações químicas. Nas Seções seguintes, voltaremos com mais detalhes à multiplicidade e a outros fatores que afetam os comprimentos de ligação.

5.9 Ligações múltiplas

Na molécula de N_2, *três pares* de elétrons são compartilhados. Trata-se, então, de uma *ligação tríplice*. Ligações *duplas* e *tríplices* são genericamente denominadas ligações *múltiplas*. Em F_2, H_2O e NH_3, todas as ligações são *simples*. Como mencionamos no Cap. 1, a *ordem de uma ligação* (OL) é igual ao número de pares de elétrons compartilhados. Assim, em N_2, OL = 3.

Quanto maior a ordem de ligação, tanto *mais forte* ela é e tanto *menor é o seu comprimento*. Seria instrutivo fazer uma comparação entre as energias e os comprimentos da ligação nitrogênio-nitrogênio em N_2 e numa outra molécula em que essa ligação fosse, por exemplo, simples. Isso ocorre na molécula de hidrazina, nossa velha conhecida do Cap. 1.

Exercício 5.15

Escreva a estrutura de Lewis da hidrazina. Quantos pares de elétrons não-ligantes há nessa molécula?

Os dados que seguem, de fato, refletem a diferença nas ordens de ligação:

	N_2	N_2H_4
energia de ligação/(kJ mol^{-1})	945	158
comprimento de ligação/pm	110	147 [11]

11. Pode-se notar que esse comprimento é maior do que a soma dos raios covalentes do nitrogênio. A discrepância é atribuída a uma repulsão muito forte entre os pares não-ligantes nos átomos pequenos de nitrogênio.

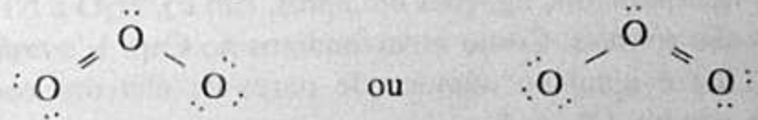
Exercício 5.16

A tabela abaixo relaciona comprimentos e entalpias da ligação carbono-oxigênio nas moléculas de dióxido de carbono e metanol. Discuta as tendências observadas.

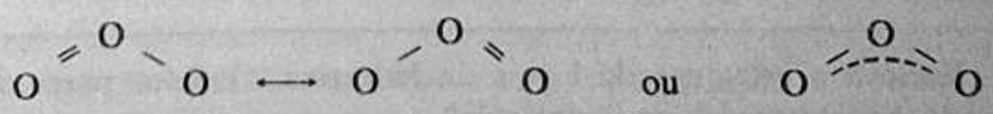
	CO_2	CH_3OH
energia de ligação/(kJ mol^{-1})	805	336
comprimento de ligação/pm	116	143

5.10 Ressonância

Vimos, no Cap. 1, exemplos de algumas espécies para as quais se diz ocorrer o fenômeno de *ressonância*. Essas espécies *não podem ser descritas por uma única estrutura de Lewis*. Consideremos a molécula de ozônio, O_3. Podem ser propostas duas fórmulas de Lewis equivalentes para essa molécula angular:

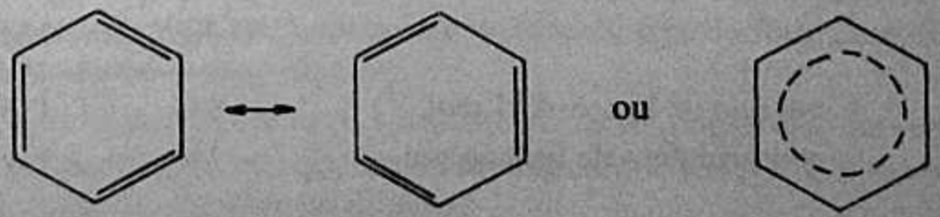


Nessas fórmulas, há uma ligação simples e uma dupla entre os átomos de oxigênio. Deve-se, pois, esperar que as ligações tenham comprimentos e energias diferentes. Isso não ocorre, porém. Verifica-se experimentalmente que ambos os comprimentos são iguais a 127,8 pm. Portanto, nenhuma das duas fórmulas de Lewis é uma representação adequada da molécula. Diz-se, então, que ela é um *híbrido de ressonância* das duas estruturas. Isso é indicado por uma seta dupla entre as duas *formas de ressonância* ou através de uma linha tracejada única:



A ordem de ligação entre os átomos é a média das ordens representadas em cada forma de ressonância. Para o ozônio, OL = 1,5.

Um outro exemplo muito conhecido de ressonância, também visto no Cap. 1, é o da molécula de benzeno, na qual OL(C ⋯ C) = 1,5:



A seta dupla entre as formas de ressonância significa que *nenhuma* das duas (ou mais) estruturas é adequada e que a espécie *real* é *intermediária* entre elas. A seta *não* indica que as ligações ficam trocando de posição.

Veremos, no Cap. 6, que a teoria dos orbitais moleculares, através do conceito de *deslocalização de elétrons*, oferece uma explicação mais simples para as estruturas de espécies para as quais, de outra forma, a ressonância seria invocada.

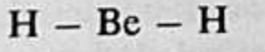
Exercício 5.17

Represente através de um número adequado de formas de ressonância, os íons nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-). Qual é a ordem de ligação oxigênio-nitrogênio em cada um deles?

5.11 Exceções à teoria dos octetos

Há umas poucas moléculas que não podem obedecer à regra dos octetos pelo simples fato de possuírem um número *ímpar* de elétrons. Entre essas moléculas, incluem-se NO e NO_2.

Para umas outras moléculas, não há elétrons de valência suficientes para que todos os átomos atinjam o octeto. Alguns exemplos são BF_3, BeH_2 e $LiCH_3$:



Um terceiro tipo de exceção, bastante comum, ocorre através da chamada *expansão do octeto*. Um elemento do *terceiro* período ou de período mais baixo na classificação periódica pode ficar com *mais* de oito elétrons em seu nível de valência. Isso requer, naturalmente, a participação de orbitais *d*.

Exercício 5.18

Por que um elemento deve pertencer pelo menos ao 3º período da classificação periódica para poder ter "expansão" do octeto?

Espécies como ClF_3, PCl_5, AsF_6^-, SF_6, IF_7 e inúmeros compostos de metais de transição envolvem expansão do octeto do átomo central. Na verdade, fórmulas satisfatórias de muitas espécies usuais, como os íons sulfato ou clorato, não seguem a regra do octeto. Excluindo os compostos dos metais de transição, cujo estudo só será desenvolvido nos Caps. 7 e 8, vários outros para os quais se invoca expansão do octeto serão discutidos ainda neste Capítulo. Voltaremos também a esse assunto no Cap. 9.

5.12 Eletronegatividade e polaridade de ligações e de moléculas

Átomos idênticos compartilham igualmente os elétrons das ligações entre eles. Isso ocorre, por exemplo, nas moléculas F_2 e N_2. Diz-se, nesse caso, que a ligação é *apolar*. Todavia, quando átomos diferentes se unem, em geral a nuvem eletrônica será mais atraída por um deles, fazendo com que a ligação resultante seja *polar*. A fig. 5.13, que apresenta mapas de densidade eletrônica das moléculas isoeletrônicas N_2 e CO, mostra claramente os dois tipos de situação.

Pauling introduziu o conceito de *eletronegatividade*, que foi por ele definida como *o poder de um átomo, em uma molécula, de atrair elétrons para si*. Portanto, se dois átomos com eletronegatividades diferentes se ligam, a nuvem eletrônica será mais atraída pelo elemento mais eletronegativo. Na fig. 5.13b, percebe-se a distorção da nuvem eletrônica na direção do átomo de oxigênio, cuja eletronegatividade é maior do que a do carbono.

Há várias propriedades atômicas que podem ser utilizadas para se chegar a valores numéricos para as eletronegatividades, levando a diferentes *escalas de eletronegatividade*. Isso não ocorre, por exemplo, com as energias de ionização ou afinidades eletrônicas, que podem ser medidas (ou, em alguns casos, calculadas) sem ambigüidade.

Os valores nas diversas escalas não são constantes, se bem que haja coerência nas tendências gerais. De qualquer forma, a eletronegatividade de um átomo não é mesmo invariante. Ela depende, por exemplo, do seu estado de oxidação e de sua hibridação. Para maiores detalhes sobre o assunto, sugerimos ao leitor interessado o Capítulo 3 da obra de Huheey (1984).[12]

Entretanto, para as finalidades a que nos propomos, as idéias de Pauling e os valores que ele derivou são perfeitamente adequados. Aliás, são provavelmente os mais usados até hoje. A fig. 5.14 relaciona eletronegatividades de Pauling para diversos elementos. Pode-se ver que, em um dado período, elas aumentam da esquerda para a direita; em uma dada família, diminuem de cima para baixo. Assim, o elemento mais eletronegativo é o flúor (EN = 4,0) e o menos eletronegativo é o césio (EN = 0,79).

12. Existe também, disponível na UFMG, um texto bastante instrutivo intitulado **Aspectos da Teoria de Eletronegatividades – Ácidos e Bases**, de autoria do prof. C. A. L. Filgueiras.

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
																H 2,2
Li 1,0	Be 1,6											B 1,8	C 2,5	N 3,0	O 3,4	F 4,0
Na 0,93	Mg 1,3											Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2
K 0,82	Ca 1,0	Sc 1,4	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,7	Mn 1,6	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 2,0	Zn 1,6	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,2	Se 2,6	Br 3,0
Rb 0,82	Sr 0,9	Y 1,2	Zr 1,3	Nb 1,6	Mo 2,2	Tc —	Ru 2,2	Rh 2,3	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,8	Sn 1,8	Sb 2,0	Te 2,1	I 2,7
Cs 0,79	Ba 0,9								Pt 2,3	Au 2,5	Hg 2,0	Tl 2,0	Pb 2,3	Bi 2,0	Po —	

Figura 5.14. Eletronegatividades de Pauling.

Quanto maior for a diferença de eletronegatividade entre dois elementos, tanto mais polar será a ligação entre eles. Quando a diferença se torna muito grande, a ligação será melhor descrita como *iônica*: ocorre a *transferência* de elétrons de um átomo para outro.

Convém insistir, entretanto, que todas as ligações iônicas têm certo caráter covalente, pois há sempre algum compartilhamento de elétrons. A maioria das ligações covalentes têm também algum caráter iônico.

Consideremos a molécula HF. Devido à maior eletronegatividade do flúor, a nuvem eletrônica estará distorcida em sua direção (fig. 5.15), fazendo com que esse átomo adquira uma carga negativa parcial $\delta-$ e que o hidrogênio adquira a carga $\delta+$. A molécula de HF possui, então, um *momento dipolar elétrico* μ, cujo módulo é dado por $\mu = \delta d$, onde d é a separação entre as cargas.

Moléculas *diatômicas* heteronucleares, em geral, terão $\mu \neq 0$ devido à diferença de eletronegatividade entre seus átomos. Espécies *polinucleares*, entretanto, poderão ou não apresentar polaridade, dependendo da soma dos momentos das ligações individuais.

Moléculas como CO_2 (linear), BF_3 (trigonal plana) e CCl_4 (tetraédrica), cujos átomos ligados ao elemento central são iguais e simetricamente distribuídos, são *apolares*. Isso ocorre porque os momentos das ligações individuais cancelam-se mutuamente (fig. 5.16a). Em outras moléculas, como H_2O, NH_3 e $CHCl_3$, os dipolos das ligações *não* se anulam e as moléculas resultam ser *polares* (fig. 5.16b).

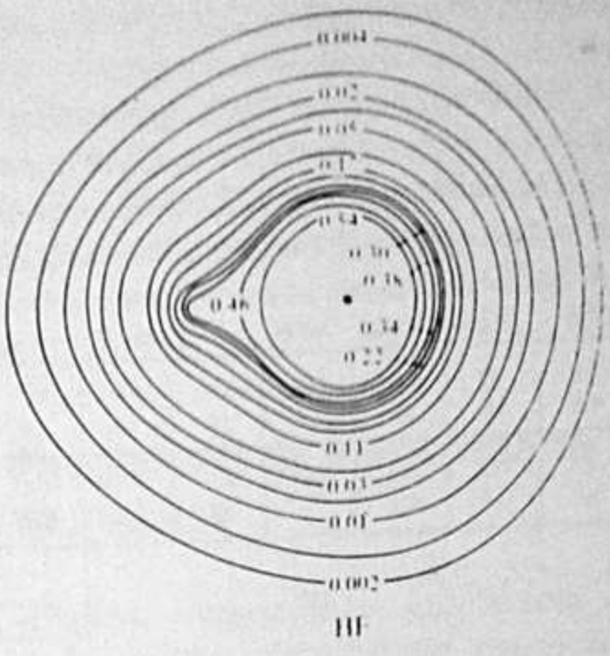


Figura 5.15. **Mapa de densidade eletrônica da molécula HF.** [Reproduzido, com permissão, de Bader, R. F. W. et *alii*, *J. Chem. Phys.*, *47*: 3381, 1967].

Exercício 5.19

Entre moléculas O_2, BeH_2 (linear), CH_4 (tetraédrica), PCl_3 (piramidal) e benzeno, quais tem $\mu = 0$?

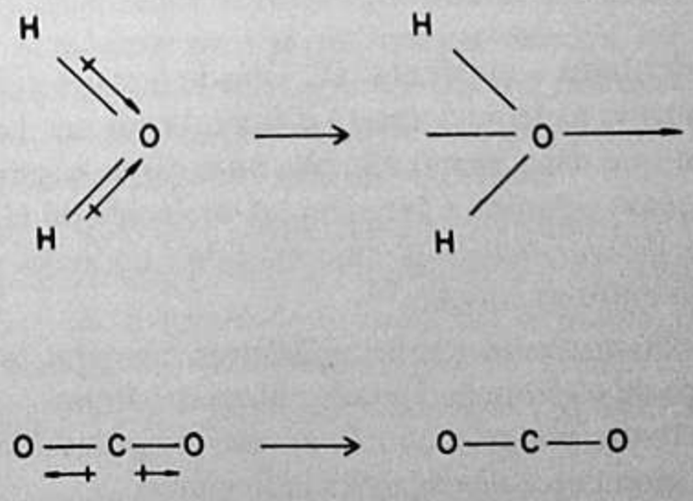


Figura 5.16. **Momentos de ligações e momentos dipolares totais nas moléculas CO_2 e H_2O.**

5.13 Cargas formais

Introduziremos agora o conceito de *carga formal*, útil para a discussão da viabilidade de estruturas de Lewis, como exemplificaremos depois. De imediato, porém, deixaremos claro que uma carga formal em um átomo *não* representa uma carga iônica real. Ela apenas indica uma *tendência* para o acúmulo de carga elétrica.

A carga formal de um átomo é definida em termos da diferença entre o número de elétrons que ele tem quando livre e o número de elétrons que lhe pode ser atribuído quando ele pertence a uma molécula ou íon.

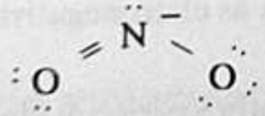
Para o cálculo de cargas formais, supõe-se *não* haver diferença de eletronegatividade entre os átomos presentes na espécie considerada. Assim, atribui-se a um dado átomo a *metade* de seus elétrons *ligantes* (EL) mais a totalidade dos não-ligantes (ENL). A carga formal será a diferença entre o número de elétrons de valência (EV) do elemento e a soma $\frac{1}{2}$EL + ENL:

$$\text{carga formal} = \text{EV} - (\tfrac{1}{2}\ \text{EL} + \text{ENL}).$$

Tomemos como exemplo a molécula de amônia, $H - \underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle \cdot\cdot}{\underset{|}{N}}} - H$.

A carga formal do nitrogênio será $5 - (\frac{1}{2} \times 6 + 2) = 5 - 5 = 0$. Para cada hidrogênio, teremos $1 - (\frac{1}{2} \times 2 + 0) = 1 - 1 = 0$.

Consideremos agora uma das formas de ressonância do íon nitrito, NO_2^-,



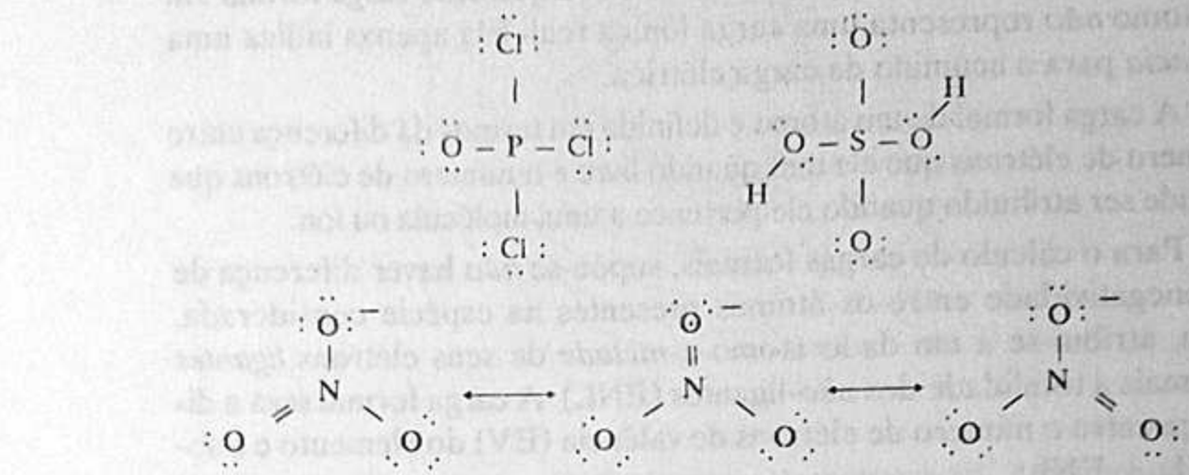
A carga formal do nitrogênio será $5 - (\frac{1}{2} \times 6 + 2) = 5 - 5 = 0$. A carga formal do oxigênio da esquerda é dada por $6 - (\frac{1}{2} \times 4 + 4) = 0$, enquanto a do oxigênio da direita será $6 - (\frac{1}{2} \times 2 + 6) = -1$. Como, na verdade, são necessárias duas formas de ressonância para representar o íon nitrito, já que os átomos de oxigênio são equivalentes,

conclui-se que a carga formal que deve ser atribuída a cada átomo de oxigênio é igual a $-0{,}5$.

A soma das cargas formais de todos os átomos presentes em uma dada espécie tem de ser igual à carga elétrica dessa espécie. De fato, no exemplo da amônia, a soma é zero e, no do íon nitrito, igual a -1.

Exercício 5.20

Determine as cargas formais de todos os átomos presentes nas seguintes espécies: H_2O, CO_2, NH_4^+, $POCl_3$, H_2SO_4 e NO_3^-. Para as três últimas, considere as seguintes estruturas:



Lembre-se de que a soma das cargas formais de todos os átomos deve ser igual à carga elétrica da espécie.

Vejamos agora a questão da viabilidade de estruturas de Lewis. Com relação a cargas formais em espécies covalentes, *não* são eletrostaticamente favoráveis:

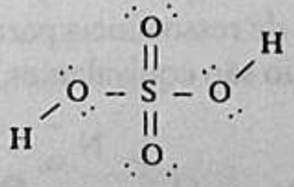
a) cargas iguais em átomos adjacentes;

b) cargas opostas em átomos não-adjacentes;

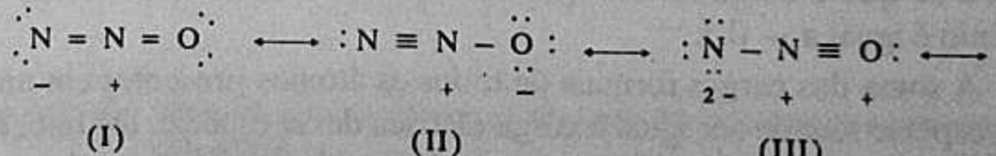
c) cargas duplas em qualquer átomo;

d) cargas em desacordo com as eletronegatividades relativas dos átomos.

Segundo essas regras, a estrutura para o ácido sulfúrico apresentada no Exercício 5.20 *não* é razoável, pois o enxofre fica com a carga +2. É preferível uma estrutura em que há expansão do octeto:



Consideremos algumas estruturas de ressonância possíveis para o óxido nitroso, N_2O. Nesse composto, a seqüência dos átomos é N, N, O:



(I) (II) (III)

(IV) (V)

As estruturas (I) e (II) são razoáveis. A estrutura (III) viola as regras a, c e d; a estrutura (IV) viola a regra b e, ademais, o oxigênio não tem o octeto completo — o que é muito grave; na estrutura (V), o nitrogênio terminal também não completou o octeto.

Sem ter relação direta com o aspecto das cargas formais, acrescentamos ainda que:

e) em princípio, uma espécie será tanto mais estável quanto maior for o número de ligações presentes;

f) átomos com menos de oito elétrons de valência só são aceitáveis nos casos muito especiais de não haver elétrons em número suficiente.

Essas últimas considerações excluiriam as estruturas (IV) e (V) para N_2O. A regra e é compatível com a expansão do octeto em H_2SO_4 e sugere uma ligação dupla oxigênio-oxigênio em $POCl_3$.

Exercício 5.21

Sugira estruturas de Lewis razoáveis para os íons CO_3^{2-}, ClO_4^- e SO_4^{2-}. Em todos os casos, ressonância deve ser invocada. Se adequado, proponha expansão do octeto.

5.14 Geometria molecular: o modelo da repulsão de pares de elétrons no nível de valência

Até agora não nos preocupamos com a *geometria* das moléculas, ou seja, com o *arranjo* dos átomos no espaço tridimensional. Haveria um meio de prever-se, por exemplo, que BF_3 é uma molécula plana e que NH_3 é piramidal?

Sim, existe um modelo extremamente simples — o da *repulsão dos pares de elétrons no nível de valência*, desenvolvido por Gillespie e Nyholm em 1957. Segundo esse modelo, a distribuição espacial dos átomos coordenados e dos pares não-ligantes será aquela que *minimiza a repulsão eletrostática* entre eles.

Embora o fundamento teórico de alguns de seus aspectos seja criticado, o modelo é notavelmente eficaz na previsão da geometria de *compostos entre não-metais*. Vejamos como aplicá-lo na prática.

a) Número de coordenação total e arranjos geométricos

De acordo com o modelo, o arranjo geométrico dos *átomos coordenados* e dos *pares de elétrons não-ligantes* em torno de um *átomo central* depende do chamado *número de coordenação total* desse átomo. O número de coordenação total, NCT, é simplesmente a soma do número de átomos coordenados com o número de pares não-ligantes:

NCT = nº de átomos coordenados + nº de pares não-ligantes.

Consideremos, como exemplos, algumas espécies cujas estruturas de Lewis já foram apresentadas anteriormente. O átomo de oxigênio da molécula de água tem NCT = 4 (2 átomos de H coordenados + 2 pares de elétrons não-ligantes); o boro, em BF_3, tem NCT = 3 (3 átomos de F coordenados); para o nitrogênio no íon nitrito, NO_2^-, NCT = 3 (2 átomos de oxigênio + 1 par não-ligante); para o carbono no CO_2, NCT = 2 (2 átomos de oxigênio coordenados).

Exercício 5.22

Determine o número de coordenação total do átomo central nas seguintes espécies: NH_3, $POCl_3$, NO_3^-, BeH_2, O_3 e H_2SO_4.

Para que seja minimizada a repulsão entre átomos coordenados e pares não-ligantes, as separações entre eles devem ser as máximas possíveis. A Tab. 5.5 ilustra os arranjos previstos para números de coordenação total variando de 2 a 6.

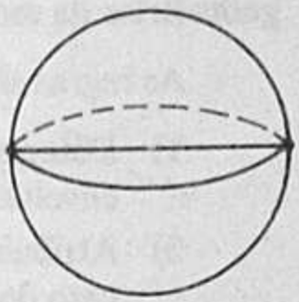
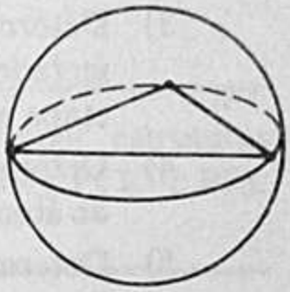
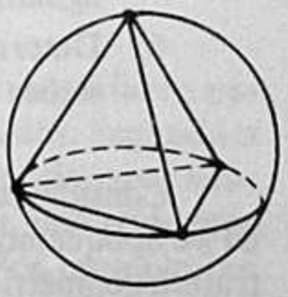
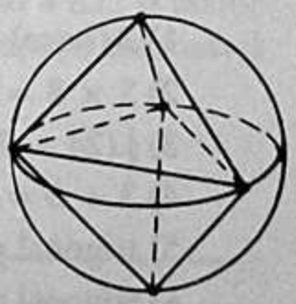
Neste ponto, é extremamente importante fazermos uma distinção entre os arranjos relacionados na Tab. 5.5 (que envolvem átomos e pares não-ligantes) e a *estrutura geométrica de uma molécula ou íon*.

O nome de uma estrutura geométrica (ou, simplesmente, da "geometria") de qualquer espécie reflete apenas as *posições dos núcleos de seus átomos*. Assim, quando dizemos que a geometria da molécula de água é "angular", estamos nos referindo às localizações dos núcleos, sem nos preocuparmos, nesse momento, com os pares não-ligantes.

Essa prática é compatível com o fato de, normalmente, apenas as posições dos núcleos serem determinadas experimentalmente. Consideremos mais um exemplo.

Na molécula de amônia, o nitrogênio tem NCT = 4. O arranjo dos três átomos de hidrogênio mais o par não-ligante é tetraédrico (cf. a Tab. 5.5). A geometria da molécula, entretanto, é "piramidal trigonal" (pirâmide de base triangular), pois o nome da geometria de uma espécie refere-se apenas às posições de seus núcleos.

Tabela 5.5. Número de coordenação total e arranjos geométricos.

NCT	arranjo geométrico dos átomos coordenados e dos pares de elétrons não-ligantes	
2	linear	
3	trigonal plano	
4	tetraédrico	
5	bipiramidal trigonal	
6	octaédrico	

b) Determinação das estruturas geométricas

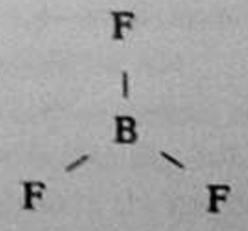
Está claro, portanto, que para chegar-se às geometrias das espécies, há três etapas fundamentais a serem cumpridas: obtenção das estruturas de Lewis, determinação do arranjo dos átomos coordenados + pares não-ligantes e, finalmente, a determinação da estrutura geométrica da molécula ou íon.

As regras abaixo explicitam os passos a serem seguidos:

1) Determinar o *número total de elétrons de valência* dos átomos envolvidos.
2) Atribuir *octetos* para todos os *átomos coordenados* (exceto no caso do hidrogênio).
3) Determinar o número de *pares não-ligantes*: ele será igual à metade do número de elétrons remanescentes, cumprida a etapa anterior.
4) Determinar o *número de coordenação total*: NCT = número de átomos coordenados + número de pares não-ligantes.
5) Determinar o *arranjo* dos átomos coordenados + pares não-ligantes (Tab. 5.5).
6) Determinar a *estrutura geométrica* da espécie: apenas as posições dos núcleos dos átomos são consideradas.

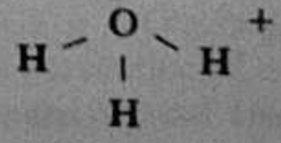
Consideremos alguns exemplos. Tomemos inicialmente a molécula BF_3 e apliquemos a seqüência de regras acima para determinar a sua estrutura geométrica.

1) 3 (boro) + 3 × 7 (flúor) = 24
2) 3 × 8 = 24
3) $\frac{1}{2}(24 - 24) = 0$
4) 3 + 0 = 3
5) trigonal plano
6) trigonal plana.



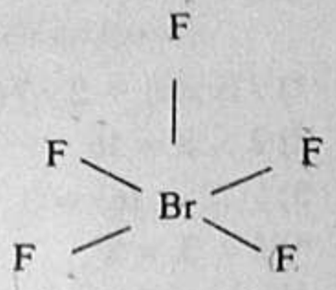
Abordemos agora o íon hidrônio, H_3O^+.

1) 6 (oxigênio) + 3 × 1 (hidrogênio) − 1 (carga positiva) = 8
2) 3 × 2 = 6
3) $\frac{1}{2}(8 - 6) = 1$
4) 3 + 1 = 4
5) tetraédrico
6) piramidal trigonal.



Antes de entrarmos em mais alguns detalhes, vejamos que estrutura pode ser prevista para a molécula BrF_5.

1) 7 (bromo) + 5 × 7 (flúor) = 42
2) 5 × 8 = 40
3) $\frac{1}{2}(42 - 40) = 1$
4) 5 + 1 = 6
5) octaédrico
6) piramidal quadrada.



Exercício 5.23

Aplique a seqüência de regras acima para propor estruturas geométricas para as seguintes espécies: $BeCl_2$, H_2O, NH_3, PCl_6^- e PF_5. Faça os desenhos correspondentes.

Há ainda algumas considerações adicionais que devemos fazer, para eliminar ambigüidades ou para refinar nossos resultados. Segundo o modelo da repulsão dos pares de elétrons no nível de valência, *pares não-ligantes ocupam mais espaço do que os pares das ligações*. Isso pode provocar distorções das geometrias ideais da Tab. 5.5. Por exemplo, na molécula BrF_5, o ângulo F(base) – Br – F(ápice) é igual a 85°: o maior volume ocupado pelo par não-ligante torna menor o espaço disponível para os pares ligantes.

Exercício 5.24

Considere as moléculas isoeletrônicas CH_4, NH_3 e H_2O e seus respectivos ângulos de ligação, iguais a 109,5°, 107° e 104,5°. Justifique a tendência observada nos valores desses ângulos.

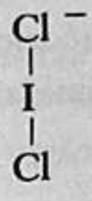
Outras conseqüências de os pares não-ligantes ocuparem mais espaço são as seguintes: na geometria bipiramidal trigonal, em que as posições *axiais* e *equatoriais* não são equivalentes, os pares não-ligantes ocupam as posições *equatoriais*, uma vez que nessas as repulsões intereletrônicas são menores;[13] na geometria octaédrica, eles tendem a ocupar posições *opostas*.

13. Nas demais geometrias da Tab. 5.5, todas as posições são equivalentes.

Aplicando as regras e tendo em vista as considerações acima, consideremos as estruturas das espécies ICl_2^- e XeF_4.

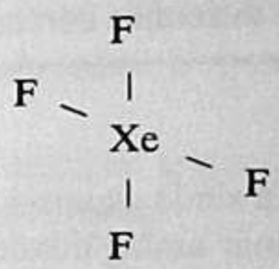
ICl_2^-:

1) 7 (iodo) + 2×7 (cloro) + 1 (carga negativa) = 22
2) 2 × 8 = 16
3) $\frac{1}{2}(22 - 16) = 3$
4) 2 + 3 = 5
5) bipiramidal trigonal
6) linear.



XeF_4:

1) 8 (xenônio) + 4×7 (flúor) = 36
2) 4 × 8 = 32
3) $\frac{1}{2}(36 - 32) = 2$
4) 4 + 2 = 6
5) octaédrico
6) quadrática plana



Devido à simetria da distribuição dos pares não-ligantes, não há, nessas duas espécies, desvio nos ângulos de ligação. Os valores observados são, respectivamente, 180° e 90°.

Exercício 5.25

Sugira estruturas geométricas para as seguintes espécies: SF_4, TeF_5^-, ICl_4^- e IF_4^+. Faça os desenhos correspondentes e discuta possíveis desvios nos ângulos de ligação.

A existência de ligações múltiplas não pode ser inferida das regras do modelo da repulsão de pares de elétrons. Na verdade, ligações múltiplas decorrem do fato de que *em princípio, uma espécie será tanto mais estável quanto maior for o número de ligações presentes*.

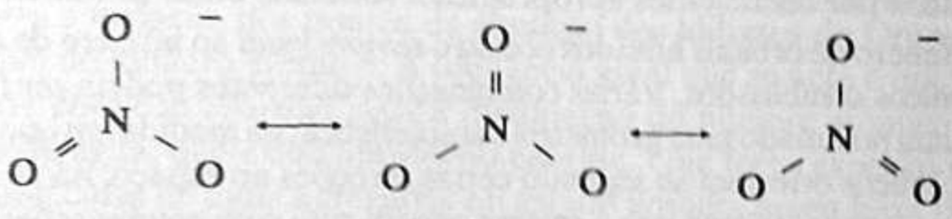
Tomemos o íon nitrato como exemplo:

1) 5 (nitrogênio) + 3×6 (oxigênio) + 1 (carga negativa) = 24
2) 3 × 8 = 24
3) $\frac{1}{2}(24 - 24) = 0$

4) 3 + 0 = 3
5) trigonal plano
6) trigonal plana.

A estrutura contendo apenas ligações simples seria a seguinte:

Essa estrutura não é razoável, pois o nitrogênio pode formar mais uma ligação com um dos átomos de oxigênio e completar o seu octeto. Ademais, ele tem uma carga formal +2. Como há três alternativas diferentes para a ligação dupla, propomos as seguintes formas de ressonância:



Exercício 5.26

Sugira estruturas geométricas para as seguintes espécies: CO_2, O_3 e SO_3^{2-}. Faça os desenhos correspondentes, inclua possíveis estruturas de ressonância e discuta eventuais desvios nos ângulos de ligação.

Convém notar que a proposição de formas de ressonância semelhantes às do íon nitrato para a molécula BF_3, levaria a uma carga formal positiva para os átomos de flúor e negativa para o boro, o que é muito pouco razoável.

5.15 Hibridação de orbitais

O modelo da repulsão de pares de elétrons no nível de valência permite prever a geometria das espécies, mas não dá nenhuma indicação sobre quais orbitais atômicos tomam parte nas ligações químicas.

Consideremos a molécula de metano, CH_4. Evidências experimentais comprovam a previsão do modelo: trata-se de uma espécie tetraédrica, com quatro ligações C–H idênticas. Ora, a partir dos orbitais de valência do carbono, um orbital $2s$ e três orbitais $2p$, tomados individualmente, não é possível obterem-se quatro ligações equivalentes. Como sabemos, o orbital s é esférico e os orbitais p orientam-se segundo os eixos cartesianos.

Podemos, todavia, supor que esses quatro orbitais atômicos se "misturem" de modo a formar quatro *orbitais atômicos híbridos* equivalentes, dirigidos segundo os vértices de um tetraedro:

$$1\,\text{OA}\,s + 3\,\text{OA's}\,p = 4\,\text{OAH's}\,sp^3 \ .$$

As ligações no metano se formariam pelo compartilhamento de elétrons entre os orbitais $1s$ do hidrogênio e os orbitais híbridos do carbono.

Sob o ponto de vista matemático, a hibridação consiste na combinação linear de funções de onda correspondentes a orbitais atômicos de *um mesmo átomo*. Por *combinação linear* queremos dizer que as funções, elevadas à primeira potência (daí a combinação ser *linear*), são multiplicadas por coeficientes apropriados e somadas umas às outras.

O número de orbitais híbridos obtido é *sempre igual* ao número de orbitais atômicos combinados. Várias combinações diferentes podem ser feitas, cada uma possuindo uma geometria característica: na medida em que os orbitais atômicos orientam-se segundo certas direções no espaço, não é de modo algum surpreendente que o mesmo ocorra com suas combinações lineares. A Tab. 5.6 relaciona alguns orbitais híbridos importantes.

Tabela 5.6. Orbitais híbridos e suas características geométricas.

orbitais atômicos	orbitais híbridos	geometria	ângulos de ligação	exemplos
$s+p$	sp	linear	180°	CO_2, BeH_2
$s+p+p$	sp^2	trigonal plana	120°	NO_3^-, O_3
$s+p+p+p$	sp^3	tetraédrica	109,5°	H_2O, ClO_3^-
$d+s+p+p+p$	dsp^3	bipiramidal trigonal	120° e 90°	PCl_5, ICl_2^-
$d+d+s+p+p+p$	d^2sp^3	octaédrica	90°	BrF_5, XeF_4

Exercício 5.27

Sugira hibridações compatíveis com as geometrias das seguintes espécies: NO_2^-, $POCl_3$, CO_3^{2-}, PCl_6^-, $BeCl_2$, TeF_5^- e IF_4^+.

5.16 Forças químicas

Consideramos, nas Seções anteriores, as forças responsáveis pela formação dos cristais iônicos e pela ligação covalente entre átomos. Além dessas, existem outros tipos de forças que mantêm associados átomos e moléculas em líquidos ou sólidos. Citaremos alguns exemplos.

Consideremos os hidretos H_2S, H_2Se e H_2Te. São todos gasosos à temperatura ambiente, mas podem ser liquefeitos com relativa facilidade. Qual é a força que existe entre as moléculas dessas substâncias, responsável por sua agregação no estado líquido?

O outro hidreto dos elementos do Grupo VI é a água. A fig. 5.17 mostra a variação dos pontos de ebulição dos hidretos do Grupo VI em função do número atômico. A tendência geral que se nota é que os pontos de ebulição abaixam com a diminuição do número atômico, exceto pelo da água, que exibe um desvio enorme. Que força especial mantém as moléculas de água agregadas no estado líquido, numa faixa tão grande de temperaturas, até a temperatura relativamente elevada de 373 K?

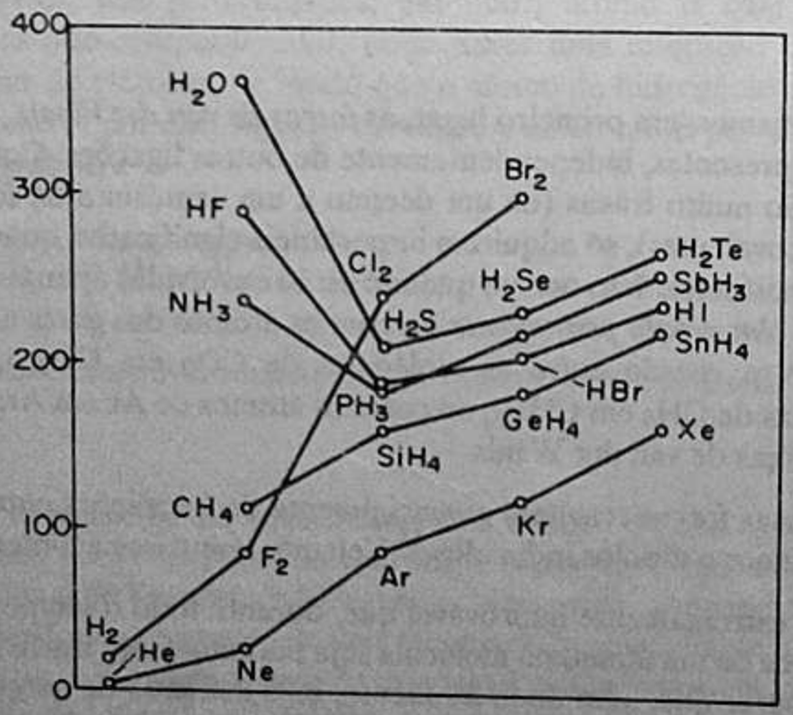


Figura 5.17. Pontos de ebulição de algumas substâncias que formam cristais moleculares.

Um outro exemplo está ligado à dissolução de substâncias iônicas. Para que ela ocorra, têm de ser vencidas, em parte, as forças de atração entre íons de cargas opostas. A dissolução pode ocorrer em solventes polares, mas é virtualmente nula em solventes não-polares. Como isso pode ser explicado?

Nesta Seção, estaremos esclarecendo esses e outros pontos, os quais se relacionam aos diversos tipos de interações entre espécies químicas. A Tab. 5.7 sumariza as interações mais comuns e as suas respectivas intensidades.

Tabela 5.7. Interações entre espécies químicas.

espécies químicas	tipo de interação	intensidade
átomos	ligação covalente	muito forte
íons	ligação iônica	muito forte
íon-molécula polar	íon-dipolo	forte
molécula polar-molécula polar	dipolo-dipolo	média
moléculas	ligação de H	média
todas	forças de van der Waals	fraca

Vejamos, em primeiro lugar, as *forças de van der Waals*. Elas estão sempre presentes, independentemente de outras ligações. Como, entretanto, são muito fracas (de um décimo a um centésimo da força de ligações covalentes), só adquirem importância significativa quando são as únicas existentes. Isso ocorre quando estão envolvidas apenas *moléculas que não têm dipolo permanente* ou com os átomos dos *gases nobres*. Por exemplo, a coesão entre as moléculas de CO_2 em $CO_{2(s)}$, entre as moléculas de CH_4 em $CH_{4(s)}$ ou entre os átomos de Ar em $Ar_{(l)}$, é devida às forças de van der Waals.

Essas forças resultam essencialmente de interações entre dipolos instantâneos e dipolos induzidos.[14] Vejamos como isso acontece.

É extremamente improvável que, durante todo o tempo, a nuvem eletrônica de um átomo ou molécula seja perfeitamente simétrica. Podemos esperar que, num dado momento, haja acúmulo de carga negativa em uma determinada região, do que resultará um *dipolo instantâneo*, capaz de *induzir outros dipolos* em átomos ou moléculas adjacentes.

14. As forças de van der Waals são também denominadas forças de dispersão de London. Alguns autores consideram quaisquer interações envolvendo dipolos como forças de van der Waals.

Dessa forma, surgem forças de interação, proporcionais à massa molecular (ou, mais exatamente, ao volume molecular) das espécies. Essas forças são bastante fracas, como se pode inferir pelos valores muito baixos dos pontos de ebulição dos gases nobres: He (−269°C), Ne (−246°C), Ar (−186°C), Kr (−152°C), Xe (−107°C), Rn (−62°C). A dependência dessas forças no volume molecular é refletida pelo aumento dos pontos de ebulição com o aumento do número atômico desses gases.

A atração entre *dipolos permanentes* explica as forças que mantêm juntas as *moléculas polares* em substâncias como o triclorometano e o dióxido de enxofre. Os dipolos tendem a orientar-se uns em relação aos outros, de forma a maximizar as interações eletrostáticas entre eles.

Semelhantes às atrações entre dipolos, porém mais fortes, são as interações *íon-dipolo*, importantes em soluções de compostos iônicos em solventes polares. Quando se dissolve, por exemplo, NaCl em água, formam-se as espécies solvatadas $[Na(OH_2)_x]^+$ e $[Cl(H_2O)_y]^-$.

A *ligação de hidrogênio* pode ser vista como uma interação primariamente eletrostática, que ocorre quando um átomo de hidrogênio está ligado a um elemento muito eletronegativo (usualmente N, O ou F).

O par de *elétrons ligantes* é atraído na direção do átomo eletronegativo A, originando um dipolo:

$$A^{\delta-}-H^{\delta+}.$$

Se houver, nas proximidades, um outro átomo B com um par de elétrons *não-compartilhados*, pode haver uma interação entre $H^{\delta+}$ e esse par de elétrons, de modo que o átomo de hidrogênio estará ligado ao átomo A por uma ligação covalente e ao átomo B por uma interação eletrostática:

$$A^{\delta-}-H^{\delta+}\ldots B^{\delta-}.$$

Diz-se, então, haver uma *ligação de hidrogênio* entre A e B.

A molécula de água, tendo dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio com dois pares de elétrons, é capaz de formar uma rede tridimensional de ligações de hidrogênio. Nessa rede, cada molécula age como doadora e receptora de dois átomos de hidrogênio, de forma que, no gelo (fig. 5.18), cada átomo de oxigênio é rodeado por outros quatro. Os átomos de hidrogênio localizam-se entre cada dois de oxigênio, a 101 pm de um deles (ligação covalente) e a 175 pm do outro (interação eletrostática).

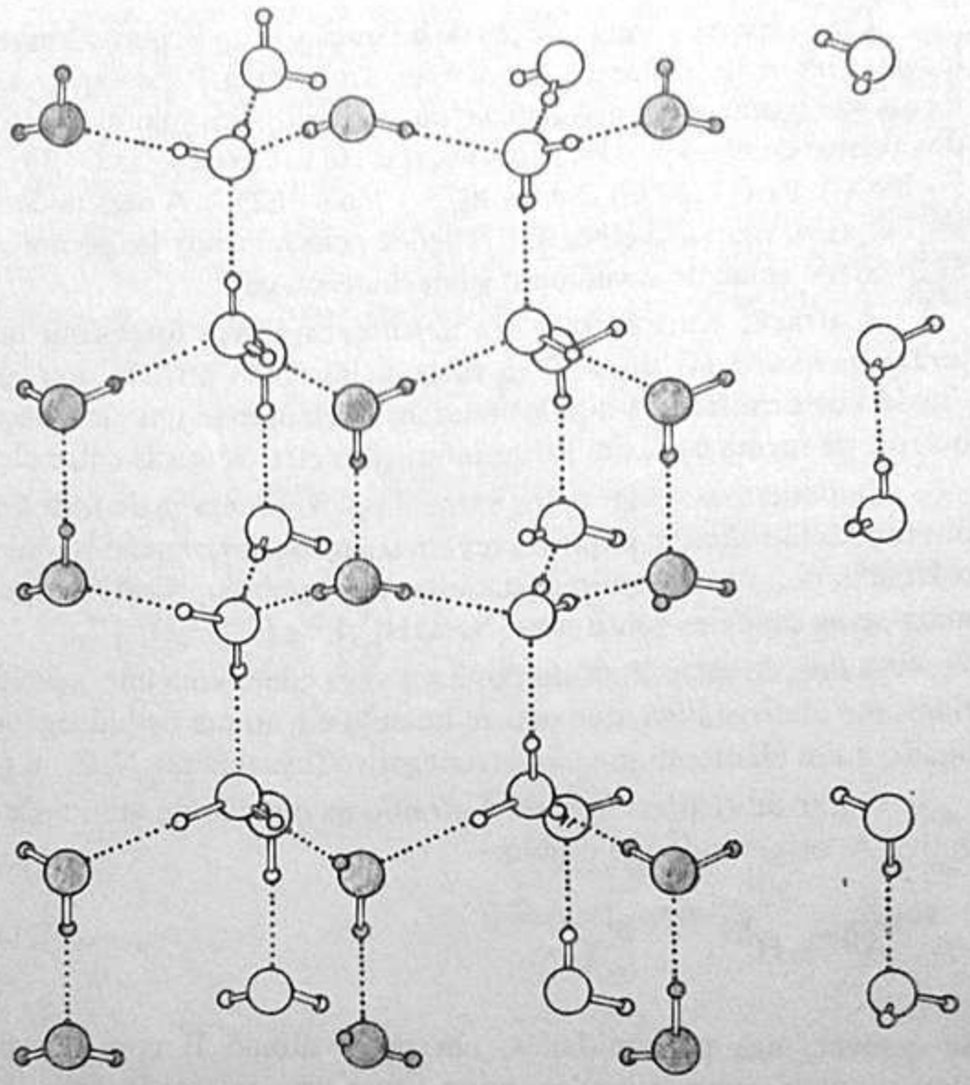


Figura 5.18. Ligações de hidrogênio na estrutura do gelo. [Reproduzido, com permissão, de Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*. 3 ed. Ithaca, Cornell University Press, 1960. p. 465. Copyright (c) 1960, Cornell University].

O resultado é uma estrutura muito aberta para o gelo, que explica sua menor densidade em relação à da água a 0°C. Quando ele se funde, rompe-se parte das ligações de hidrogênio, permitindo um empacotamento mais eficiente das moléculas e resultando numa maior densidade para a fase líquida. Uma outra parte das ligações de hidrogênio persiste, sendo responsável pela grande faixa de temperatura em que a água é líquida e pelo seu elevado ponto de ebulição.

Exercício 5.28

Considere os pontos de ebulição dos hidretos dos 4 primeiros elementos do grupo V da tabela periódica: NH_3 (240 K), PH_3 (185 K), AsH_3 (218 K) e SbH_3 (256 K).

a) Explique a tendência observada nos pontos de ebulição de PH_3, AsH_3 e SbH_3.

b) Por que a amônia é uma exceção a essa tendência?

As propriedades físicas da água e do gelo, resultantes das ligações de hidrogênio, têm enorme importância biológica e ambiental. Por exemplo, a hélice dupla do DNA mantém sua estrutura através de ligações de hidrogênio. Essas são também responsáveis pelo fato de a água, em vez de gasosa, ser líquida nas condições atmosféricas normais.

Exercício 5.29

Explique como as ligações de hidrogênio são responsáveis pelo fato de, nas regiões muito frias da Terra, as águas dos rios e dos lagos só se congelarem na superfície.

As duas primeiras forças que relacionamos na Tab. 5.7 são aquelas associadas às ligações covalentes e iônicas. São as forças químicas mais fortes existentes. Constitui-se um equívoco comum, entretanto, considerarem-se as ligações iônicas mais fortes do que as covalentes. Isso talvez seja motivado por uma interpretação errônea dos altos pontos de fusão e de ebulição das substâncias iônicas.

Fusão e vaporização resultam do fornecimento de energia térmica suficiente para vencer as forças de coesão entre as espécies constituintes da rede cristalina. Portanto, a energia necessária para a mudança de fase deve ser atribuída à *diferença* entre as ligações presentes nas fases inicial e final.

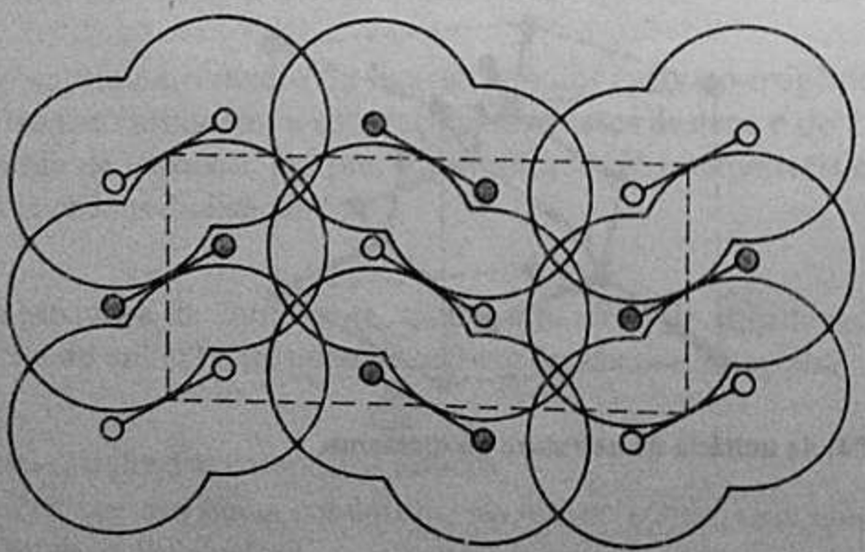


Figura 5.19. Projeção na face bc da estrutura dos cristais das moléculas dos halogênios. Quando o cristal é vaporizado, são rompidas apenas as ligações *entre* as moléculas.

Consideremos a vaporização de cristais *moleculares* — aqueles constituídos por agregados de moléculas discretas (fig. 5.19). O processo *não implica atomização*. Na maioria dos casos, são vencidas apenas as forças de van der Waals ou interações envolvendo dipolos. As ligações covalentes ficam intactas. Por isso, são geralmente baixos os pontos de ebulição de substâncias moleculares (cf. a fig. 5.17).

Exercício 5.30

a) CO_2 e SO_2 são moléculas que possuem algumas características comuns. Entretanto, a temperatura de ebulição de SO_2 é consideravelmente mais elevada do que a de sublimação de CO_2. A que pode esse fato ser atribuído?

b) Justifique a tendência observada nos pontos de ebulição de CH_4, BF_3 e $Ni(CO)_4$, esse último um composto quadrático plano.

Em contraste com os cristais moleculares, nos cristais iônicos, a vaporização resulta na perda de boa parte das interações eletrostáticas, mesmo quando se consideram os agregados iônicos que persistem no vapor. Daí serem elevados os pontos de ebulição dessas substâncias. Por exemplo, NaF (p.e. 2241°C), MgO (p.e. 4146°C).

Por outro lado, quando ligações covalentes devem ser rompidas para ocorrer uma mudança de fase, a temperatura de transição é extremamente elevada. O diamante, por exemplo, possui uma estrutura cristalina (fig. 5.20) em que cada átomo de carbono se liga covalentemente a quatro outros, constituindo uma molécula gigante tridimensional. Ele sublima-se a aproximadamente 3700°C.

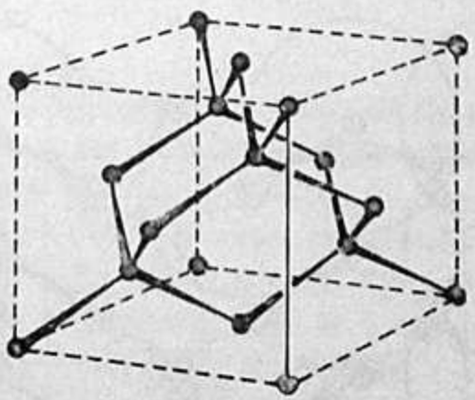


Figura 5.20. Célula unitária da estrutura do diamante.

Nos Capítulos de Química Descritiva, voltaremos, com mais detalhes, a correlacionar estrutura e propriedades físico-químicas das substâncias.

5.17 Exercícios suplementares

5.31. Considere dois arranjos bidimensionais de íons, representados por circunferências desenhadas numa folha de papel milimetrado, como descrito a seguir:

– 5 circunferências tangentes, como aquelas de fig. 5.12;

– 3 circunferências mutuamente tangentes e de mesmo raio; no espaço entre elas, uma 4a. circunferência que tangencie as outras 3;

a) Em cada arranjo, meça os raios das circunferências e calcule o quociente do menor pelo maior. Que representam esses quocientes?

b) Suponha que, em determinado sistema, $r_+/r_- = 0{,}30$. Em qual dos dois arranjos acima esses íons seriam mais estáveis?

5.32. Entre as moléculas SO_2, NF_3, PCl_5, CH_2Cl_2, XeF_4 e BrF_5, quais têm $\mu = 0$?

5.33. Considere os pontos de ebulição dos haletos de hidrogênio: HF (293 K), HCl (188 K), HBr (206 K) e HI (237 K).

a) Explique a tendência observada nos pontos de ebulição das três últimas substâncias.

b) Por que HF é uma exceção a essa tendência?

5.34. Considere as seguintes substâncias: HF, KNO_3, $C_{(dia)}$, Ne e CH_4.

a) Quais são as duas substâncias que têm os menores pontos de fusão?

b) Quais são insolúveis ou muito pouco solúveis em água?

c) Qual tem ligações de hidrogênio entre suas moléculas?

d) Qual conduz a eletricidade no estado líquido?

5.35. O comprimento médio da ligação simples carbono-oxigênio é de 143 pm. No íon carbonato, a separação entre esses átomos é de 129 pm e, no dióxido de carbono, 116 pm. Esses valores são compatíveis com as respectivas ordens de ligação?

5.36. Na estrutura da antifluorita, qual é o número de coordenação do cátion? E o do ânion? Que nomes recebem essas coordenações?

5.37. Com relação aos compostos iônicos,

a) Por que são maus condutores no estado sólido, mas bons condutores quando dissolvidos?

b) Por que não se dissolvem em solventes que têm momento dipolar elétrico igual a zero?

c) Por que sua solubilidade diminui à medida que a energia de rede torna-se mais exotérmica?

5.38. Entre os compostos H_2Se, CH_2Cl_2, $C_2H_5NH_2$ e C_2H_5OH, quais apresentam ligações de hidrogênio no estado líquido?

5.39. Considere o composto hipotético $Ca^+O^-_{(s)}$.

a) Calcule a sua energia de rede. Suponha a estrutura do NaCl e uma distância internuclear de 240,5 pm.

b) Calcule sua entalpia padrão de formação, utilizando a resposta do item anterior e os dados termoquímicos que forem necessários. Parece razoável o valor obtido?

c) Compare o ΔH_f° calculado com o valor experimental de $-635{,}1$ (Tab. A.1). Seria razoável a formulação Ca^+O^-?

5.40. Sugira estruturas geométricas para as seguintes espécies: SO_2, CS_2, ClF_3, $COCl_2$, XeF_5^+ e NO_2^+. Faça os desenhos correspondentes, inclua possíveis formas de ressonância e discuta eventuais desvios nos ângulos de ligação. Que hibridações seriam apropriadas em cada caso?

5.41. Considere os compostos $NaCl_{(s)}$ e $NaCl_{2(s)}$. Suponha que $NaCl_{2(s)}$ tenha a estrutura da fluorita e que, nele, a separação interiônica seja um pouco menor do que a do $NaCl_{(s)}$ (digamos, igual a $2{,}78 \times 10^{-10}$ m).

a) Calcule as energias de rede desses compostos.

b) É possível concluir-se algo a respeito da estabilidade desses compostos, utilizando apenas os valores de suas energias de rede?

c) Utilizando as energias de rede obtidas no item a, calcule as entalpias padrão de formação desses compostos. Seriam ambos estáveis? A contribuição de ΔS_f° é favorável?

d) Qual etapa, no ciclo de Born-Haber, é responsável pelo valor positivo muito elevado de $\Delta H_f^\circ(NaCl_2,s)$?

e) Como a resposta do item **d** pode ser justificada em termos da estrutura eletrônica do sódio?

5.42 Compare os raios covalentes de oxigênio e flúor com os raios dos respectivos ânions. Explique por que os valores são diferentes.

5.43. Calcule a energia de interação eletrostática de 1 mol de quadrados iônicos de $KI_{(g)}$. Suponha que os íons K^+ e I^- formem quadrados semelhantes aos da fig. 5.9. A separação interiônica, na fase gasosa, é de 305 pm.

5.44. X, Y e Z são elementos cujos números atômicos são, respectivamente, 6, 11 e 17.

a) Sem consultar a tabela periódica, escreva as configurações eletrônicas desses elementos.

b) Que tipos de ligação podem ser esperados entre X e X, Y e Z, Z e Z e X e Z?

c) Compare os compostos formados entre X e Z e entre Y e Z com relação a:

- solubilidade em solventes polares;
- condutibilidade elétrica no estado líquido;
- ponto de fusão.

5.45. Considere o número de íons presentes numa célula unitária de NaCl (Exercício 5.6), o comprimento de sua aresta (0,5641 nm) e as massas atômicas dos íons. Sabendo-se ainda que a densidade desse sólido é 2,165 g cm^{-3}, calcule o valor da constante de Avogadro.

5.46. Por que são relativamente baixos os pontos de ebulição de CH_4 ($-164°C$), BF_3 ($-100°C$), CO_2 (sublima-se a $-78,5°C$) e $Ni(CO)_4$ ($+43°C$)? Como pode ser explicada a tendência observada nesses valores?

5.18 Respostas aos exercícios

5.1. São os elementos que possuem, respectivamente, as menores energias de ionização e as afinidades eletrônicas mais exotérmicas.

5.2. A soma menor (47,7 kJ mol^{-1}) é aquela que envolve a menor $\Delta H_i^\ominus$ (a do césio, igual a 375,7 kJ mol^{-1}) e a $\Delta H_{ae}^\ominus$ mais negativo (a do flúor, igual a $-328,0$ kJ mol^{-1}).

5.3. Na^+ é o menor deles. A separação interiônica experimental é de 282 pm.

5.4. 25 vezes menor, segundo a eq.(5.1).

5.5. 8 e 4, respectivamente.

5.6. 2 e 8, respectivamente.

5.7. a) Z_+ e Z_- têm sinais opostos e os demais termos são positivos.
b) Interações *atrativas* entre os íons de cargas opostas.
c) Interações *negativas* entre os íons de mesma carga.

5.8. 1,5.

5.9. $-795\ kJ\ mol^{-1}$.

5.10. 116 e 166 pm, respectivamente.

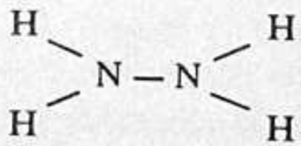
5.11. Z, a carga nuclear, é constante, mas o número de elétrons diminui com o aumento do número de oxidação do cátion.

5.12. ZnS (0,52), SrO (1,05), BaO (1,18) e NaCl (0,69). Apenas o último obedece à regra dos raios.

5.13. H_2 : 1 e 0, respectivamente; F_2 : 1 e 6, respectivamente; CH_4 : 4 e 0, respectivamente; PCl_3: 3 e 1, respectivamente.

5.14. Devido aos respectivos aumento e diminuição da carga nuclear efetiva agindo sobre os elétrons de valência.

5.15.



Dois pares não-ligantes.

5.16. Quando a ordem de ligação diminui de 2 para 1, a energia de ligação diminui e o comprimento aumenta.

5.17. Representações: veja o texto.
OL: 1,5 e 1,33, respectivamente.

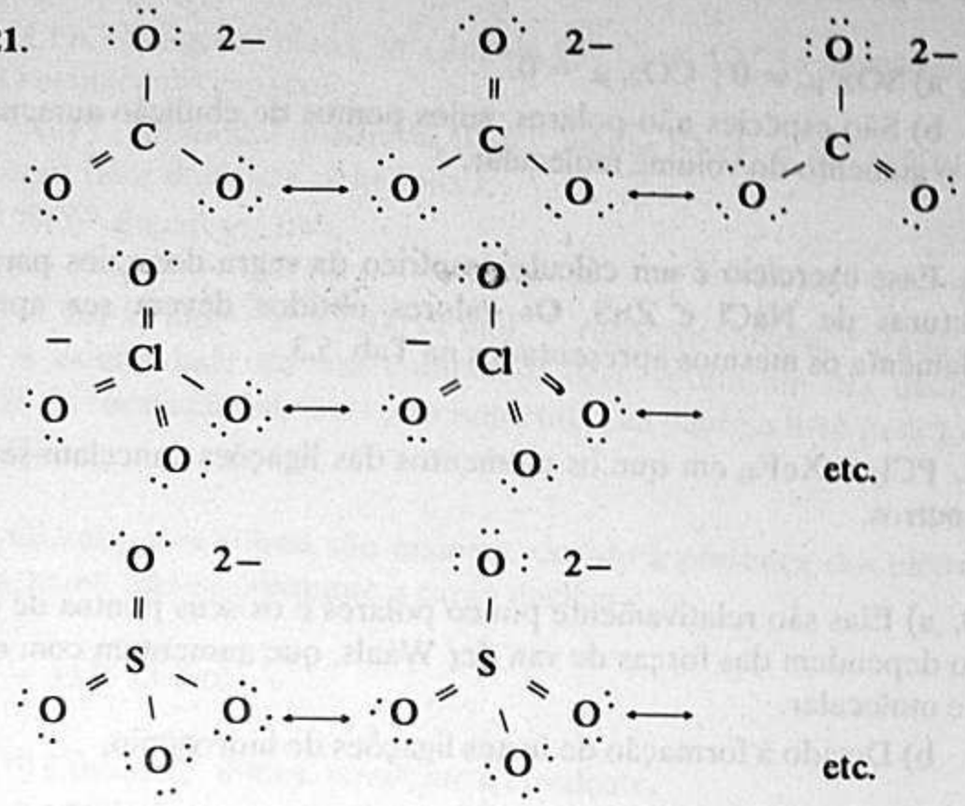
5.18. Antes, não há subnível *d* no nível de valência.

5.19. Todos, exceto PCl_3.

5.20. H_2O e CO_2: zero para todos os átomos ;
NH_4^+: N (+1), 4 H (zero);
$POCl_3$: P (+1), O (−1), 3 Cl (zero);

H_2SO_4: S (+2), 2 O (−1), 2 O (zero), 2 H (zero),
NO_3^-: N (+1), 3 O ($-\frac{2}{3}$).

5.21.



etc.

etc.

5.22. 4, 4, 3, 2, 3 e 4, respectivamente.

5.23. Linear, angular, piramidal trigonal, octaédrica e bipiramidal trigonal, respectivamente.

5.24. Quanto maior o número de pares de elétrons não-ligantes, tanto menor o espaço disponível para os pares ligantes.

5.25. Tetraedro distorcido, piramidal quadrada, quadrática plana e tetraedro distorcido, respectivamente. À exceção de ICl_4^-, as demais espécies apresentam desvios nos ângulos de ligação devido à presença de pares não-ligantes.

5.26. CO_2: linear, 180°;
O_3 : angular, ângulo < 120°;
SO_3^{2-}: piramidal trigonal, ângulo < 109,5°.

5.27. sp^2, sp^3, sp^2, d^2sp^3, sp, d^2sp^3 e dsp^3, respectivamente.

5.28. a) São espécies pouco polares, cujos pontos de ebulição dependem das forças de van der Waals, as quais aumentam com o volume molecular.

b) Devido às ligações de hidrogênio.

5.29. O gelo, menos denso, flutua e isola as camadas inferiores de água.

5.30. a) SO_2, $\mu \neq 0$; CO_2, $\mu = 0$.

b) São espécies não-polares, cujos pontos de ebulição aumentam com o aumento do volume molecular.

5.31. Esse exercício é um cálculo empírico da regra dos raios para as estruturas de NaCl e ZnS. Os valores obtidos devem ser aproximadamente os mesmos apresentados na Tab. 5.3.

5.32. PCl_5 e XeF_4, em que os momentos das ligações cancelam-se uns aos outros.

5.33. a) Elas são relativamente pouco polares e os seus pontos de ebulição dependem das forças de van der Waals, que aumentam com o volume molecular.

b) Devido à formação de fortes ligações de hidrogênio.

5.34. a) Ne e CH_4; b) $C_{(dia)}$, Ne e CH_4; c) HF; d) KNO_3.

5.35. Sim, pois 143 pm corresponde a uma ligação com OL = 1, 129 pm a OL = 1,33 e 116 pm a OL = 2.

5.36. NC (cátion) = 4, coordenação tetraédrica;
NC (ânion) = 8, coordenação cúbica.

5.37. a) Dissolvidos, os íons podem movimentar-se e transportar a corrente elétrica.

b) A energia de solvatação só é razoavelmente grande nos solventes polares.

c) Quanto mais negativa for a energia de rede, mais difícil se torna o rompimento da rede cristalina.

5.38. Os dois últimos.

5.39. a) $-883{,}3\ kJ\ mol^{-1}$.

b) $-7{,}2\ kJ\ mol^{-1}$: é um valor muito pouco exotérmico para um composto estável como o óxido de cálcio.

c) Não é razoável.

5.40. SO_2: angular, sp^3, ângulo OSO < 109,5°;

CS_2: linear, sp, 180°;

ClF_3: em forma de "T", dsp^3, ângulo FClF < 180° (entre os átomos de flúor opostos);

$COCl_2$: trigonal plana, sp^2, ângulo ClCCl < 120° (a ligação dupla C = O ocupa mais espaço);

XeF_5^+: piramidal quadrada, d^2sp^3, ângulo FXeF < 90° (entre um átomo de flúor da base e o do ápice);

NO_2^+: linear, sp, 180°.

5.41. -751 kJ mol^{-1} e -2200 kJ mol^{-1}, respectivamente. Para se discutir a estabilidade de um composto, deve-se utilizar sua entalpia padrão de formação ou, mais precisamente, sua energia livre padrão de formação.

5.42. Os raios dos ânions são maiores, devido à presença dos elétrons extras, mantendo-se constante a carga nuclear.

5.43. -1176 kJ mol^{-1}.

5.44. b) Covalente, iônica, covalente e covalente.

c) XZ_4: insolúvel, mau condutor, baixo p.f.

YZ: solúvel, bom condutor, alto p.f.

5.45. $6{,}01 \times 10^{23}$ mol^{-1}.

5.46. São todas espécies apolares, em que a coesão é devida apenas às forças de van der Waals. Os pontos de ebulição aumentam com o aumento das massas moleculares.

6

LIGAÇÃO QUÍMICA II: TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES

Vimos, no Capítulo anterior, como escrever fórmulas de Lewis de moléculas e de alguns íons. Vimos também que quanto maior a ordem de uma ligação, tanto menor o seu comprimento e tanto maior a sua energia. Através do modelo da repulsão dos pares de elétrons no nível de valência, foi possível obter as geometrias de espécies envolvendo elementos não-metálicos.

Vários aspectos de interesse não foram, entretanto, abordados. Citaremos alguns exemplos.

Como variam os comprimentos e energias de ligação de uma espécie à medida que ela perde ou ganha elétrons? Como se comparam as energias de ionização de moléculas e íons com as de seus átomos constituintes? Como justificar, em termos de estrutura eletrônica, a observação experimental de que a molécula de oxigênio tem dois elétrons desemparelhados? Existiria uma explicação alternativa à de ressonância para as características observadas de certas espécies?

Trataremos, neste Capítulo, de um outro modelo que permite elucidar essas e outras dúvidas com relativa facilidade.

Como dissemos, do ponto de vista da teoria dos octetos de Lewis,[1] pares de elétrons ligantes estão *localizados* na região da ligação. À parte, são considerados os pares não-ligantes e os elétrons internos.

Esse modelo é conveniente para tratar dos estados fundamentais das moléculas e dos casos de os elétrons de uma dada ligação serem, de fato, tão localizados, que se possa considerá-los essencialmente independentes de outras ligações.

1. Mais rigorosamente, deveríamos estar-nos referindo à Teoria das Ligações de Valência, que incorporou os princípios da Mecânica Quântica às idéias de Lewis.

Um método alternativo é o da Teoria dos Orbitais Moleculares. Focalizaremos seus princípios básicos, os quais não apresentarão dificuldades para nós, uma vez que são os mesmos vistos no Cap. 4, quando estudamos a estrutura eletrônica dos átomos.

Assim, cada elétron numa molécula é também descrito por uma função de ondas, a ser obtida da resolução da equação de Schrödinger. As interpretações de ψ e de ψ^2, bem como as suas representações, são as mesmas que vimos anteriormente. Os *orbitais moleculares* são, portanto, em muitos aspectos, semelhantes aos orbitais atômicos. Uma grande diferença é a de que eles são *policêntricos*, devido à presença de mais de um núcleo.

Não se pode resolver exatamente a equação de Schrödinger para se obterem os orbitais moleculares. Há dificuldades matemáticas semelhantes às que ocorrem com os átomos polieletrônicos. Devemos, também aqui, recorrer a soluções aproximadas, que podem ser obtidas por vários métodos. Talvez o mais intuitivo seja o da *combinação linear de orbitais atômicos*, cujos aspectos fundamentais abordaremos neste Capítulo.

6.1 A ligação covalente: superposição de orbitais atômicos

Pode-se dizer que uma ligação covalente se forma, quando os orbitais externos de mais de um átomo se *superpõem*, de modo a concentrar densidade eletrônica entre os núcleos. Quando isso ocorre, a energia total do sistema diminui e a molécula resultante é estável.

Mas o que significa exatamente uma *superposição de orbitais*? Tendo presente o comportamento ondulatório do elétron, ela pode ser entendida como um fenômeno de *interferência*, sobre o qual já falamos um pouco no Cap. 4.

Vimos que, quando uma radiação passa por uma pequena abertura, ela sofre difração e se espalha (fig. 6.1). No caso de duas aberturas, com uma separação apropriada, vai ocorrer *interferência* entre as radiações emergentes, a qual poderá, no caso da luz visível, ser observada em um anteparo. Nota-se uma *figura de difração*, constituída por uma série de zonas claras e escuras. As zonas claras correspondem a uma *interferência construtiva*, em que há reforço das radiações. Nas zonas escuras, ao contrário, a interferência é *destrutiva*.

A fig. 6.2 ilustra a interferência de duas ondas. Em 6.2a, que mostra uma interferência construtiva, elas se reforçam; trata-se de uma *superposição positiva*. Na fig. 6.2b, a interferência é destrutiva e a superposição denomina-se *negativa*.

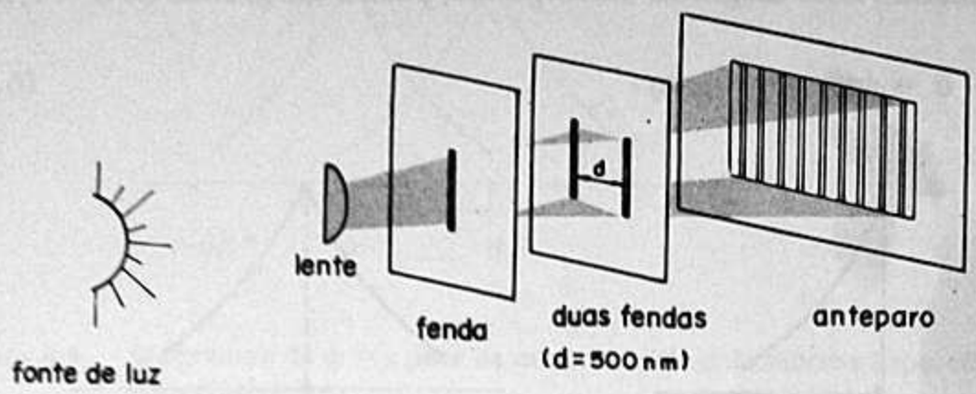


Figura 6.1. Interferência entre dois feixes de radiação eletromagnética.

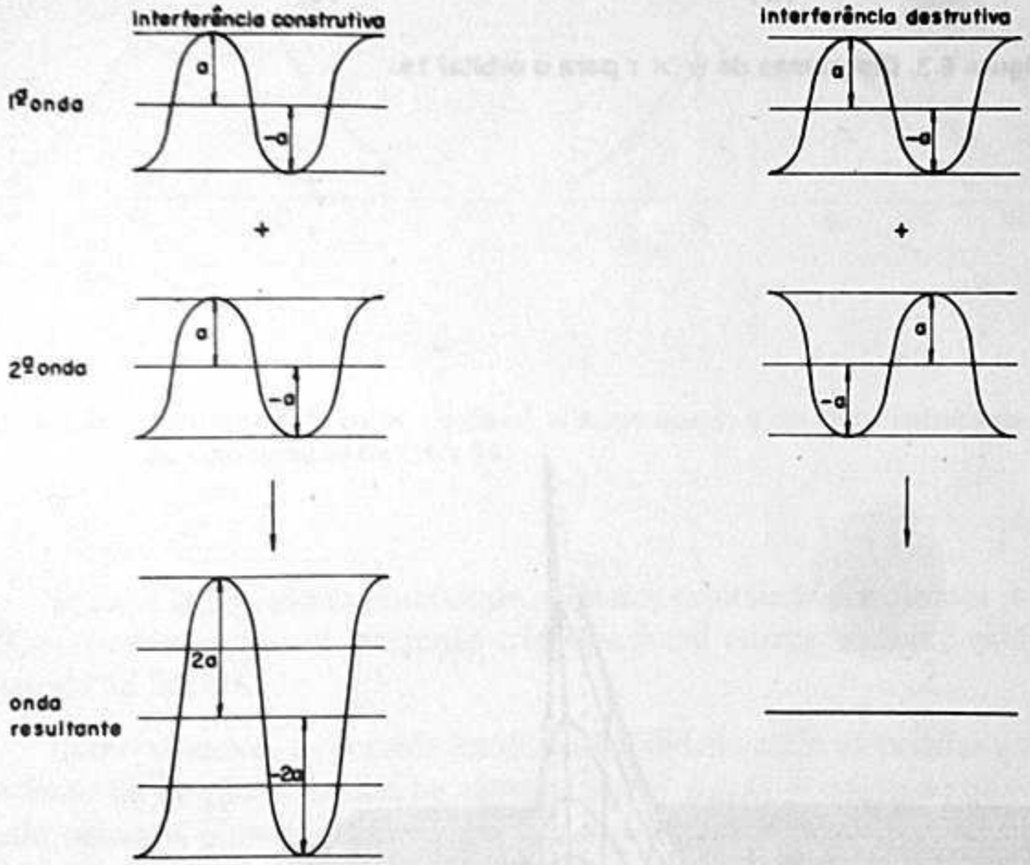


Figura 6.2. Interferência construtiva e destrutiva entre duas ondas.

A superposição de orbitais atômicos pode ser feita graficamente de modo análogo. O diagrama usual de $\psi \times r$ para o orbital 1*s* de um átomo A (fig. 6.3a) deve, porém, ser modificado para levar em conta a variação de r entre $+\infty$ e $-\infty$. Resulta o diagrama da fig. 6.3b que, numa projeção tridimensional equivalente, está ilustrado na fig. 6.4.

A fig. 6.5 mostra o mesmo diagrama para dois átomos A e B, à distância r_o um do outro. Para *superpor* esses orbitais, procedemos da mesma forma que no caso das duas ondas da fig. 6.2: para cada valor da abscissa r, somamos os valores das ordenadas ψ. Obtemos o diagrama da fig. 6.6a, em que, por conveniência, houve uma mudança na escala das

ordenadas. Esse diagrama corresponde, pois, a um gráfico de $\sigma \times r$, em que

$$\sigma = \psi 1s(A) + \psi 1s(B) . \tag{6.1}$$

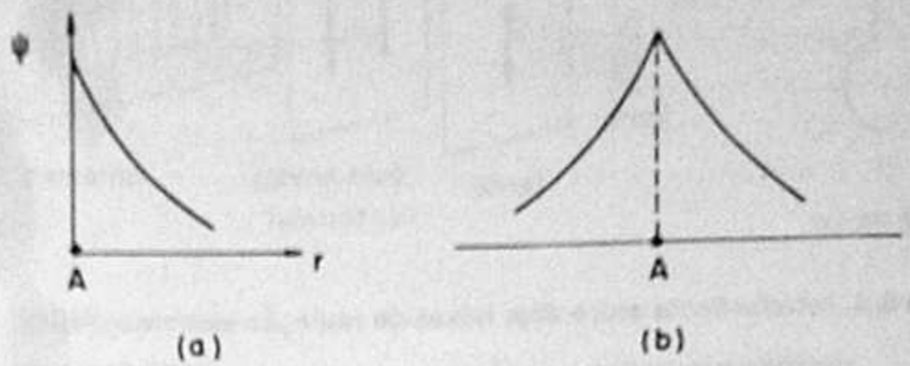


Figura 6.3. Diagramas de $\psi \times r$ para o orbital 1s.

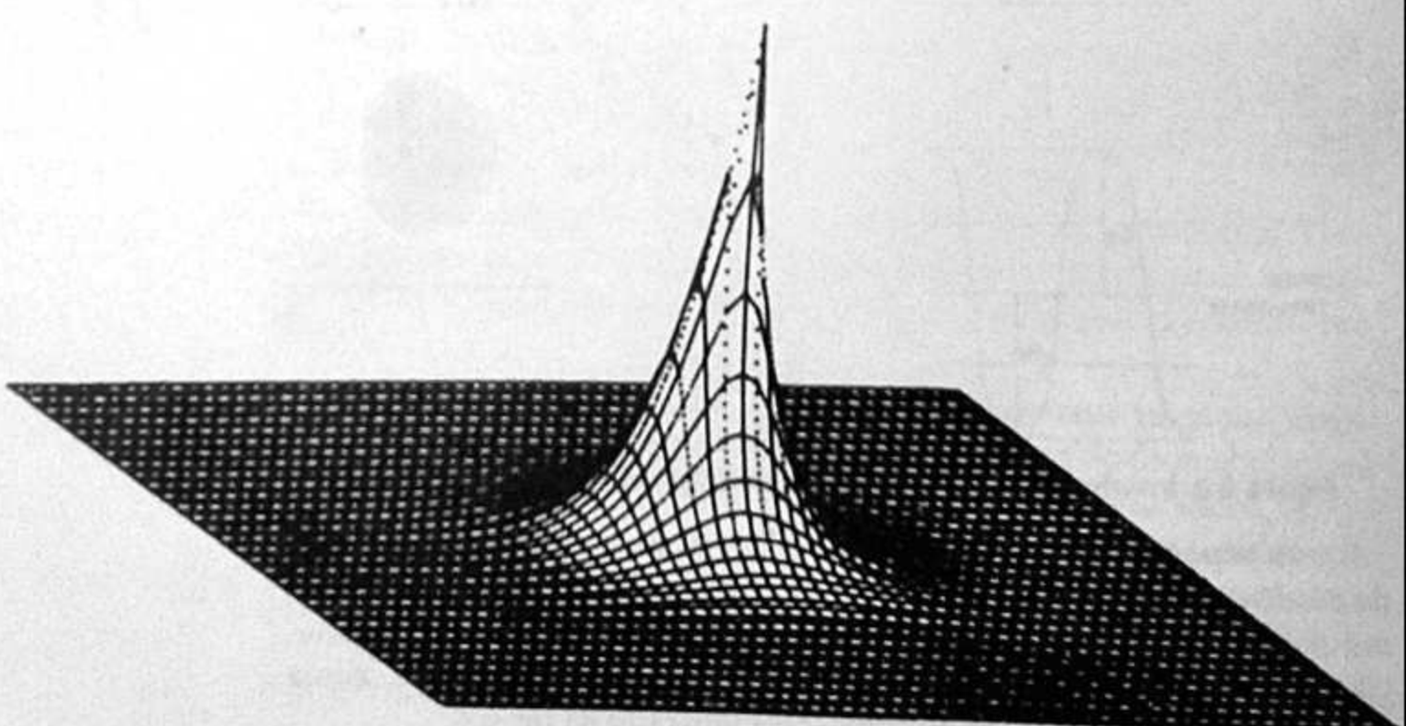


Figura 6.4. Projeção tridimensional do orbital 1s do átomo de H.

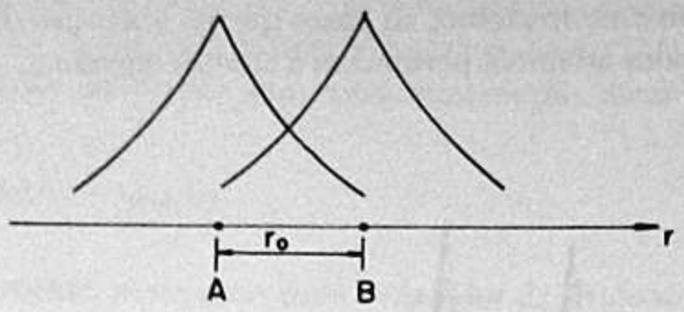


Figura 6.5. **Diagramas de $\psi \times r$ para os orbitais 1s de dois átomos separados pela distância r_o.**

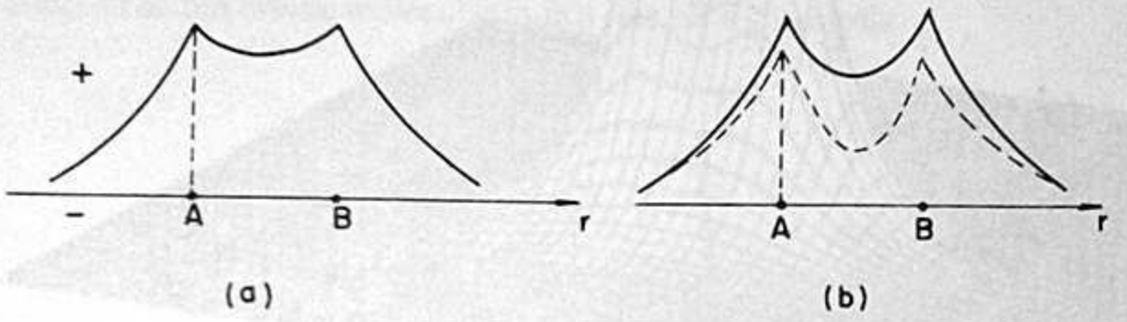


Figura 6.6. **Diagramas de $\sigma_1 \times r$ e de $\sigma_1^2 \times r$, em que σ_1 é um OML resultante da combinação de OA's 1s.**

$\psi_{1s(A)}$ e $\psi_{1s(B)}$ são as funções de onda dos orbitais 1*s* dos átomos A e B, respectivamente. A projeção tridimensional correspondente está ilustrada na fig. 6.7.

Como sabemos, as densidades de probabilidade estão associadas ao *quadrado* da função de ondas. Se elevarmos $\sigma = \psi_{1s(A)} + \psi_{1s(B)}$ ao quadrado, obtemos $\sigma^2 = \psi^2_{1s(A)} + 2\psi_{1s(A)}\psi_{1s(B)} + \psi^2_{1s(B)}$ (linha cheia na fig. 6.6b). A linha tracejada nessa figura corresponde a $\psi^2_{1s(A)} + \psi^2_{1s(B)}$. Percebe-se, então, que o termo $2\psi_{1s(A)}\psi_{1s(B)}$ é o responsável pelo *aumento da densidade eletrônica* na região internuclear.

Devido a esse aumento de densidade eletrônica na região internuclear, a energia do orbital molecular (OM) resultante é mais baixa do que a dos orbitais atômicos (OA's) originais e ele é denominado *orbital molecular ligante* (OML).

A eq. (6.1) constitui um exemplo de uma *combinação linear de orbitais atômicos*. Já mencionamos combinações lineares anteriormente, quando estudamos a hibridação de orbitais. Há, entretanto, uma diferença importante a ser notada: os *orbitais híbridos* resultam da combinação de orbitais

atômicos *de um mesmo átomo*, ao passo que na obtenção de *orbitais moleculares*, os orbitais atômicos pertencem a *átomos diferentes*.

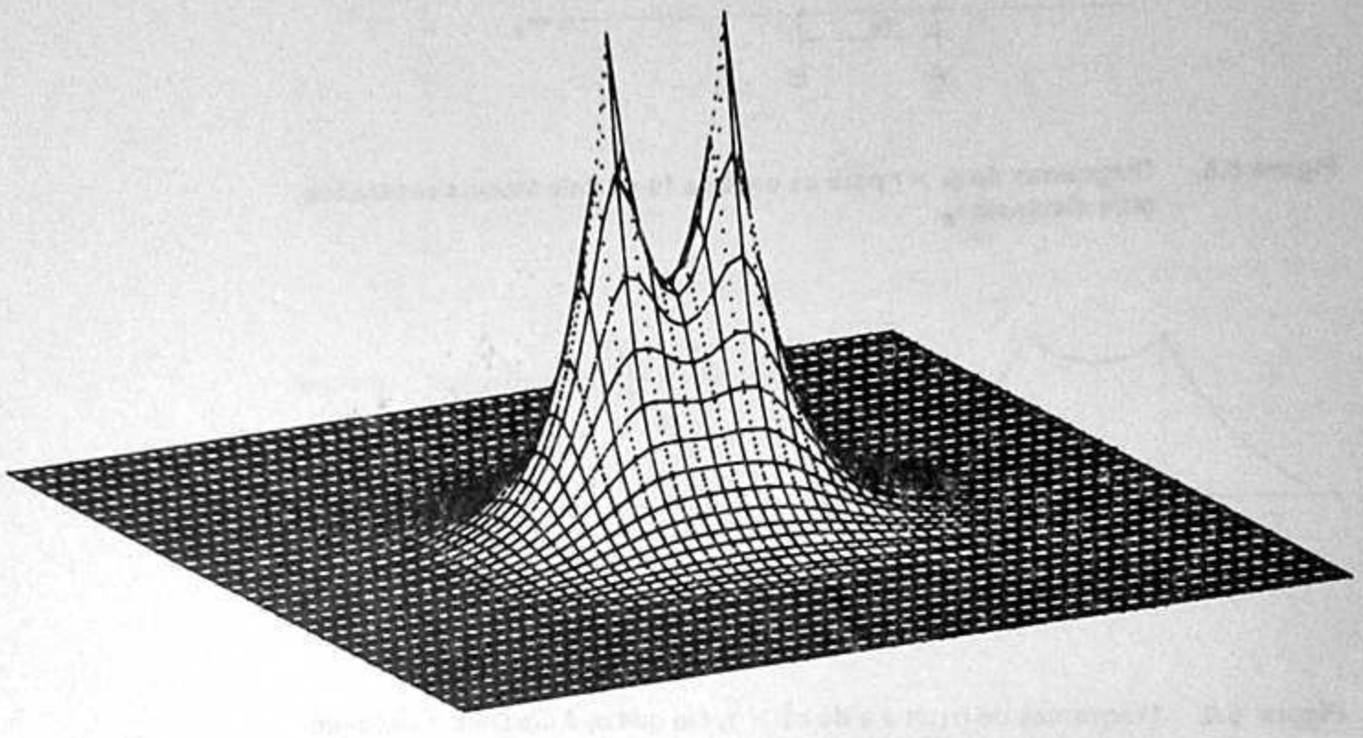


Figura 6.7. Projeção tridimensional do orbital σ_1 da molécula de hidrogênio.

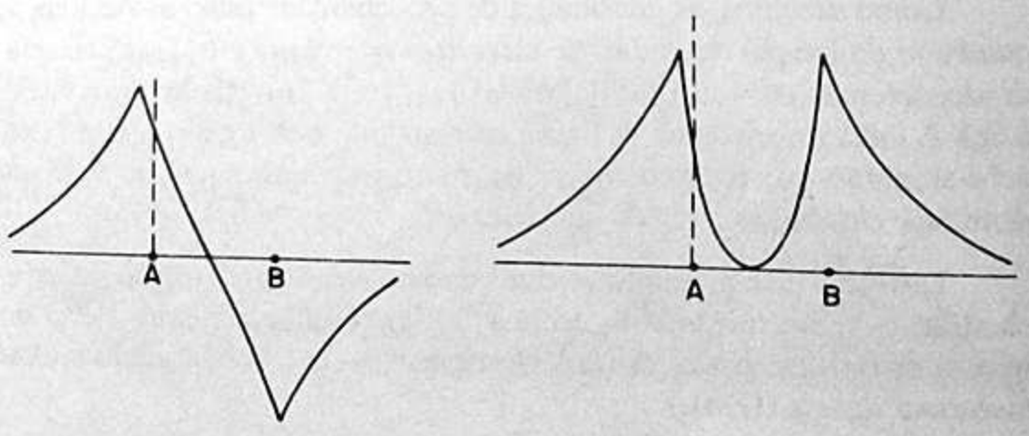


Figura 6.8. Diagramas de $\sigma_1^* \times r$ e de $\sigma_1^{*2} \times r$, em que σ_1^* é um OMAL resultante da combinação de OA's 1s.

Além do orbital molecular σ especificado pela combinação linear da eq. (6.1), resulta da equação de Schrödinger um outro OM, simbolizado por σ*. Esse pode ser obtido por uma outra combinação linear independente:

$$\sigma^* = \psi 1s(A) - \psi 1s(B) \qquad (6.2)$$

Graficamente, nesse caso, para cada valor da abscissa *r*, subtraímos os valores das ordenadas ψ e obtemos o diagrama da fig. 6.8a (em projeção tridimensional, na fig. 6.9). O gráfico de $\sigma_1^{*2} \times r$ está ilustrado na fig. 6.8b, em que se pode ver que houve uma *diminuição* da densidade eletrônica na região internuclear – o que não é energeticamente favorável. O orbital molecular resultante é denominado *antiligante* (OMAL). Um *asterisco* no símbolo de um orbital molecular indica que ele é *antiligante*.

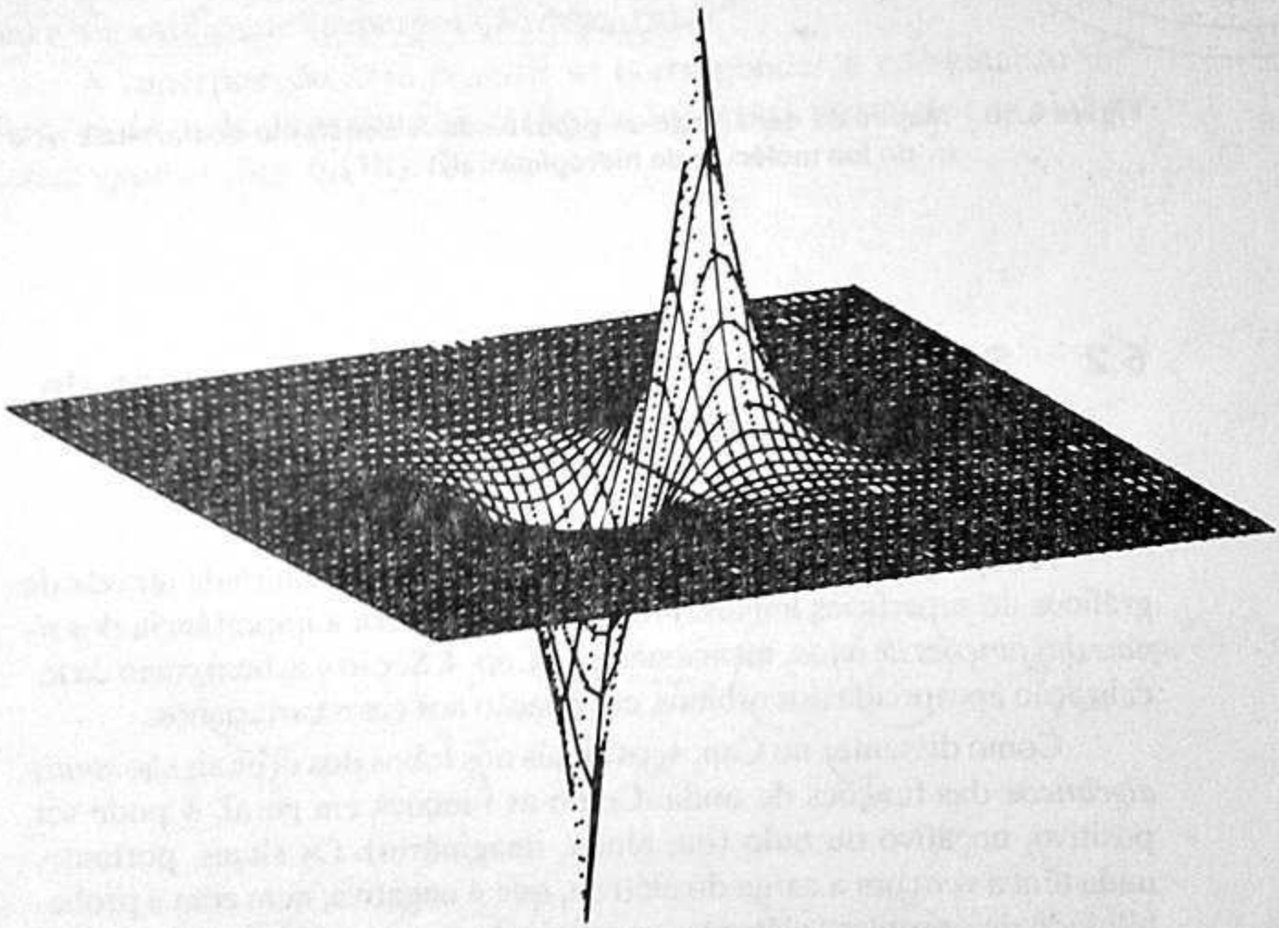


Figura 6.9. Projeção tridimensional do orbital σ_1^* da molécula de hidrogênio.

Se elétrons ocupam um OML, haverá acúmulo de densidade eletrônica na região internuclear (fig. 6.10a) e um conseqüente aumento na atração elétron-núcleo, o que diminui a energia do sistema, estabilizan-

do-o. Ao contrário, a ocupação de OMAL's, em que a densidade eletrônica na região internuclear é pequena (fig. 6.10b), leva a uma grande repulsão núcleo-núcleo, que aumenta a energia e instabiliza o sistema. Portanto, para uma molécula estável, é necessário mais elétrons em OML's do que em OMAL's. Voltaremos proximamente a esse assunto.

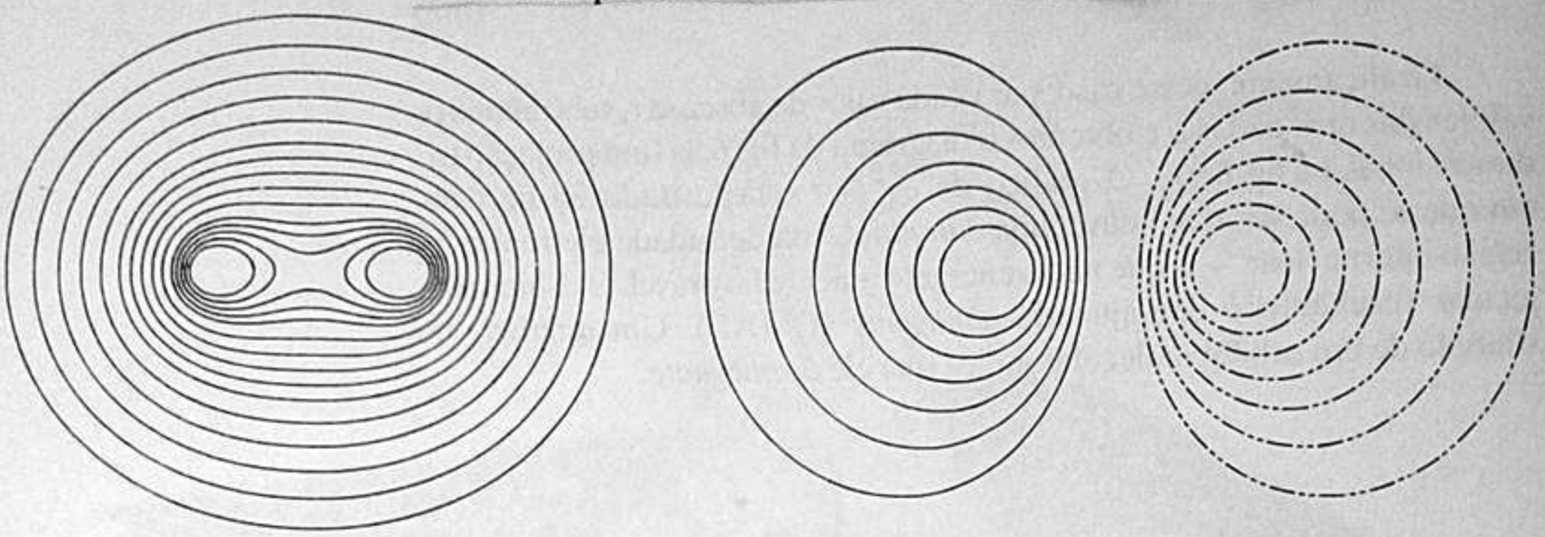


Figura 6.10. Mapas de densidade de probabilidade constante dos orbitais σ_1 e σ_1^* do íon molécula de hidrogênio, H_2^+.

6.2 Superposição de OA's através de gráficos de superfícies limites

A superposição de orbitais é mais geralmente visualizada através de gráficos de superfícies limites. Ficará evidente agora a importância dos *sinais das funções de onda*, mencionada no Cap. 4, Seção 4.8, bem como da localização apropriada dos orbitais, em relação aos eixos cartesianos.

Como dissemos no Cap. 4, os sinais nos lobos dos orbitais são *sinais algébricos* das funções de onda. Como as funções em geral, ψ pode ser positivo, negativo ou nulo (ou, ainda, imaginário). Os sinais, portanto, nada têm a ver com a carga do elétron, que é negativa, nem com a probabilidade de encontrar elétrons, que varia de zero a $+1$.

Exercício 6.1

Em um sistema de eixos cartesianos, faça desenhos de superfícies limites de todos os orbitais $2s$, $2p$ e $3d$. Situe e rotule corretamente cada um deles. Inclua nos desenhos os sinais das funções de onda.

Na fig. 4.11, estão indicados os sinais das funções de onda de acordo com a convenção usual. Pode ser observado que os lobos positivos dos orbitais estão orientados na direção positiva dos eixos, dando-se preferência para o eixo x. Para os orbitais s, o lobo externo é sempre considerado positivo e, para $3d_{z2}$, são positivos os lobos orientados segundo o eixo z.

A rigor, não tem importância se forem invertidos os sinais de *todos* os lobos de um dado orbital. (Isso corresponde a multiplicar a função de ondas por -1). Todavia, é fundamental que a inversão seja feita para *todos* os lobos. Assim, continua sendo observada a característica de a função de ondas mudar de sinal toda vez que há uma região nodal.

Isto posto, retornemos à combinação de orbitais. Se dois orbitais estão a uma distância infinita um do outro, a sua superposição é *nula* (pares de orbitais à esquerda na fig. 6.11). Quando se aproximam, eles se superpõem e formam um orbital molecular ligante (superposição *positiva*) e um antiligante (superposição *negativa*).

A superposição será *positiva* se corresponder à combinação de funções de onda de *mesmo sinal* (fig. 6.11a) e será *negativa* se os sinais forem *opostos* (figs. 6.11b e 6.11c).

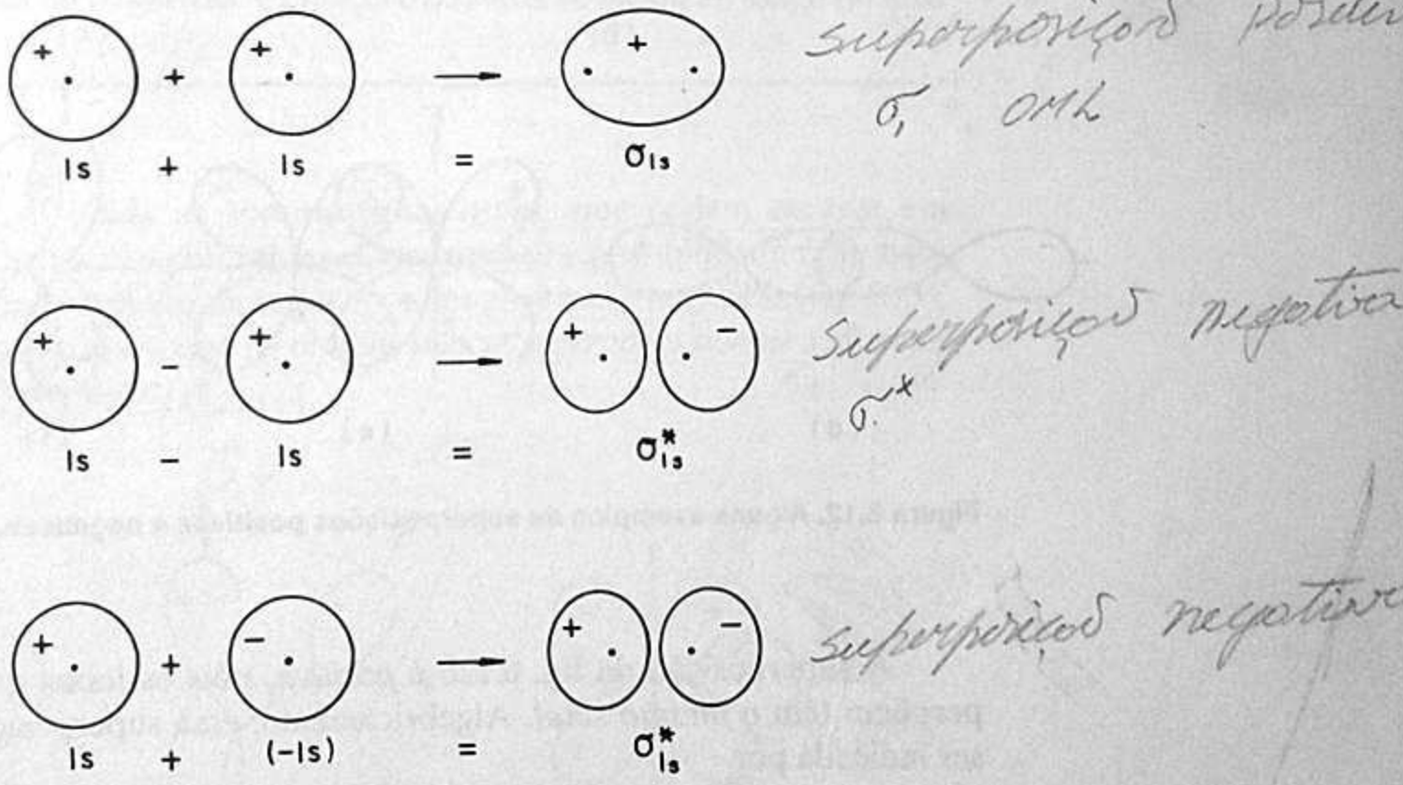


Figura 6.11. Superposição positiva e negativa de dois orbitais atômicos 1s.

A combinação da fig. 6.11a pode ser expressada algebricamente, de modo simplificado, como

$$\sigma = 1s + 1s \ . \tag{6.3}$$

As combinações das figs. 6.11b e 6.11c são, na verdade, equivalentes:

$$\sigma^* = 1s - 1s \equiv 1s + (-1s) \ . \tag{6.4}$$

A fig. 6.12 mostra outras possibilidades de superposições positivas e negativas, envolvendo orbitais *p* e *d*. A superposição da fig. 6.12d é *negativa*, uma vez que os lobos que se superpõem têm *sinais opostos*. Algebricamente, ela pode ser indicada por

$$\sigma^* = 2p_z + 2p_z \ . \tag{6.5}$$

Observemos que, de acordo com a convenção que estamos adotando, os lobos positivos de ambos os orbitais $2p_z$ estão dirigidos segundo a direção positiva do eixo *z*. Por isso, na eq. (6.5), eles estão sendo *somados*.

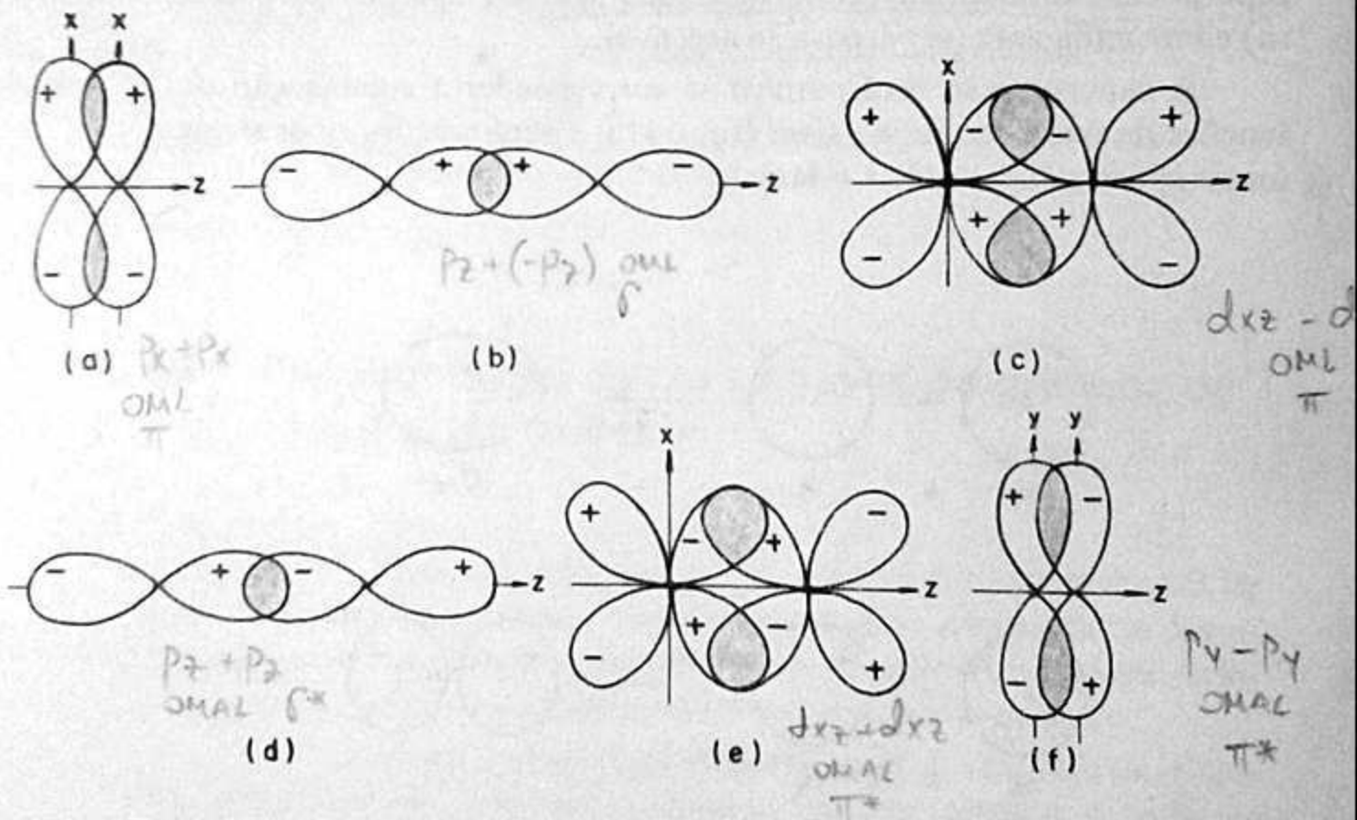


Figura 6.12. Alguns exemplos de superposições positivas e negativas.

A superposição da fig. 6.12b é *positiva*, pois os lobos que se superpõem têm o *mesmo sinal*. Algebricamente, essa superposição pode ser indicada por

$$\sigma = 2p_z + (-2p_z) \equiv 2p_z - 2p_z \ . \tag{6.6}$$

Notemos que, na fig. 6.12b, o orbital $2p_z$ da direita tem seu lobo *negativo* orientado segundo a direção *positiva* do eixo z, o que significa que ele foi multiplicado por *menos 1*. Isso equivale a dizer que, em vez de *soma*, foi feita uma *subtração* de OA's. Essa situação se reflete, naturalmente, na eq. (6.6).

Exercício 6.2

Na fig. 6.12, estão representados 6 pares de OA's. Com relação a essa figura:

a) Rotule cada um dos doze OA's. Indique ainda se eles obedecem à convenção de sinais que estamos adotando ou se, ao contrário, as funções de onda foram multiplicadas por -1.

b) Identifique cada uma das seis superposições como positiva ou negativa.

c) Faça desenhos semelhantes aos dessa figura para representar as superposições $2p_x - 3d_{xz}$ e $2s + 2p_z$. Indique se essas superposições são positivas ou negativas. Considere que elas se façam ao longo do eixo z.

Existem ainda as superposições *nulas*, que podem ocorrer em várias circunstâncias diferentes. Uma primeira possibilidade é no caso de haver igual extensão de superposições positivas e negativas (fig. 6.13). Dizemos, nesse caso, que *os orbitais não se superpõem porque sua simetria não é apropriada*.

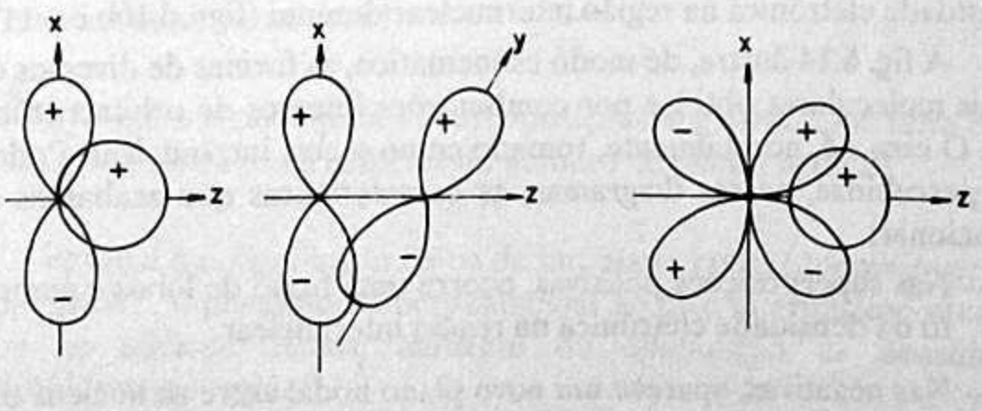


Figura 6.13. Alguns exemplos de superposições nulas .

Exercício 6.3

Faça desenhos, semelhantes aos das figs. 6.12 e 6.13, que representem as seguintes superposições ao longo do eixo z : $2s - 2p_y$, $2p_y + 2p_z$ e $2p_z + 3d_{yz}$. Classifique cada uma como positiva, negativa ou nula.

As superposições são também nulas quando os orbitais envolvidos estão muito longe um do outro, como mencionamos há pouco. Ademais, *não se superpõem orbitais cujas energias sejam muito diferentes* ou quando eles não pertencem ao nível de valência.

Se os orbitais não se superpõem apreciavelmente ou não se superpõem de modo nenhum, conclui-se que eles conservam basicamente suas características de orbitais atômicos. Não obstante, sob um ponto de vista formal, eles podem ser chamados de *orbitais moleculares não-ligantes* (OMNL's), uma vez que não contribuem significativamente nem a favor da ligação nem contra ela. Mais adiante ficará claro o motivo de estarmos introduzindo esse terceiro tipo de orbital molecular.

6.3 Formas e simetrias dos orbitais moleculares

Quando orbitais atômicos se combinam, eles passam a compartilhar uma região do espaço. Se a superposição entre os orbitais é *positiva*, os lobos envolvidos se *fundem* e formam um lobo único no orbital molecular resultante. Isso está ilustrado esquematicamente na fig. 6.11a. Pode-se perceber um aumento da densidade eletrônica na região internuclear (figs. 6.10a e 6.11a).

Se a superposição entre os orbitais é *negativa*, não ocorre a fusão de lobos. Na verdade, *aparece um plano nodal* entre eles (fig. 6.11b) e a densidade eletrônica na região internuclear diminui (figs. 6.10b e 6.11b).

A fig. 6.14 ilustra, de modo esquemático, as formas de diversos orbitais moleculares obtidos por combinações lineares de orbitais atômicos. O eixo z é, normalmente, tomado como o eixo internuclear. Podem ser percebidas, nesses diagramas, as características que acabamos de mencionar:

- Nas superposições positivas, ocorre uma fusão de lobos e aumento da densidade eletrônica na região internuclear.
- Nas negativas, aparece um novo plano nodal entre os núcleos e se nota uma diminuição da densidade eletrônica na região internuclear.

Uma análise atenta dos diagramas da fig. 6.14 revela ainda as seguintes características:

- As regiões nodais já existentes nos OA's persistem nos OM's.
- Qualquer orbital molecular *antiligante* possui um plano nodal *perpendicular* ao eixo internuclear e situado *entre* os núcleos.
- Como vimos anteriormente, toda vez que há uma região nodal, a função de ondas muda de sinal.

Quanto à notação, verifica-se que alguns OM's na fig. 6.14 foram rotulados com a letra σ e outros com a letra π. O critério é o seguinte:

Orbitais moleculares que são *cilindricamente simétricos* em relação ao eixo internuclear são designados orbitais *sigma*. Essas funções de onda *não mudam de sinal* quando submetidas a uma rotação de 180° em torno do eixo internuclear. Resultam das chamadas superposições *frontais* de OA's.

Contrastando com os orbitais σ, os orbitais moleculares π não têm simetria cilíndrica e as funções de onda mudam de sinal quando submetidas à rotação a que acabamos de nos referir. Além disso, todo OM π possui um plano nodal que *passa* pelo eixo internuclear. Pode-se dizer que os OM's π se originam de superposições *laterais* de OA's.

As considerações sobre a simetria dos OM's que fizemos, prevalecem tanto para os orbitais ligantes quanto para os antiligantes. A notação desses últimos inclui, como vimos, um asterisco.

Exercício 6.4

a) Na fig. 6.14, identifique as superposições positivas. Para cada uma delas, conte quantos planos nodais há nos OA's originais e quantos há no OM resultante. Que conclusão pode ser tirada quanto ao número de planos nodais nesse caso?

b) Faça o mesmo para as superposições negativas. Que nova conclusão pode ser tirada a respeito do número de planos nodais?

c) Qual é o significado físico de um plano nodal? Identifique, em cada OMAL, o plano nodal perpendicular ao eixo internuclear situado *entre* os núcleos. Houve aumento ou diminuição de densidade eletrônica nessa região?

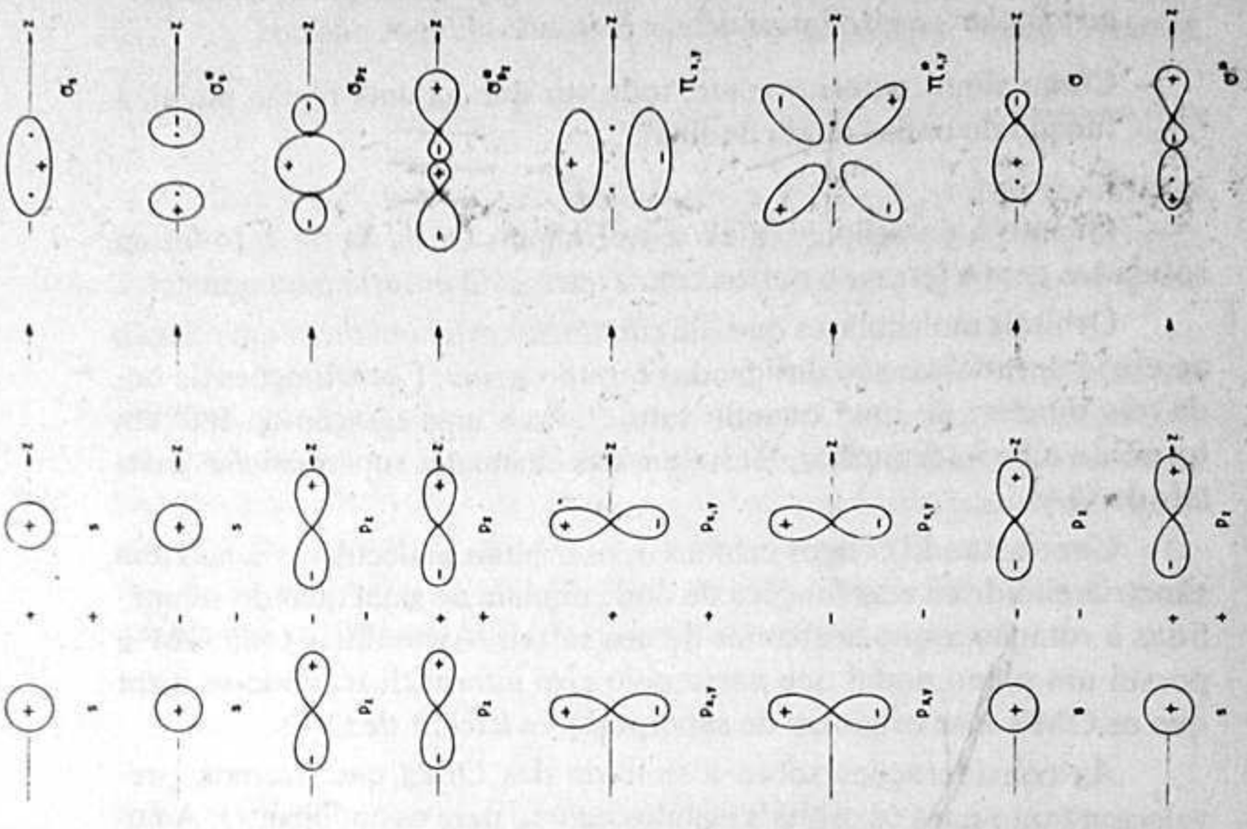


Figura 6.14. Diagramas de superfícies limites: combinações lineares de alguns orbitais atômicos e orbitais moleculares resultantes.

Exercício 6.5

Faça desenhos, semelhantes àqueles da fig. 6.14, que ilustrem superposições *positivas* de:

a) Um orbital $3d_{yz}$ com um orbital $2p_y$ ao longo do eixo z.

b) Um orbital $1s$ com um orbital $3d_{x^2-y^2}$ ao longo de x.

c) Dois orbitais $3d_{xz}$ ao longo de z.

Considere apenas a *simetria* dos OA's, não se preocupando com as possíveis diferenças de energia. Rotule os OM's resultantes.

6.4 Estabilidade das substâncias covalentes

Consideremos, como exemplo, a formação da molécula H_2 a partir dos dois átomos a uma distância infinita um do outro. Inicialmente, seus orbitais não se superpõem e a energia potencial do sistema é considerada igual a zero. À medida que eles se aproximam, começa a haver interação entre seus orbitais, formando-se um OML e um OMAL (fig. 6.15).

Os elétrons ocupam o OML, em que é maior a densidade eletrônica na região internuclear. Dessa forma, será favorecida a atração núcleo-elétron e minimizada a repulsão núcleo-núcleo, com a conseqüente *diminuição da energia potencial* do sistema.

Quanto mais próximos os núcleos dos átomos de hidrogênio ficam um do outro, tanto mais se superpõem os orbitais e menor torna-se a energia. Há, todavia, um limite para a aproximação, a partir do qual passa a dominar a repulsão entre os núcleos. Existe, pois, uma separação de equilíbrio, que é o *comprimento de ligação*, ao qual corresponde uma energia mínima, a *energia de ligação* (fig. 6.15).

Se os elétrons ocupassem o OMAL, a energia da molécula seria sempre maior do que a dos átomos separados, uma vez que haveria uma diminuição da densidade eletrônica na região entre os núcleos (fig. 6.15). A molécula de hidrogênio não seria estável nessas condições.

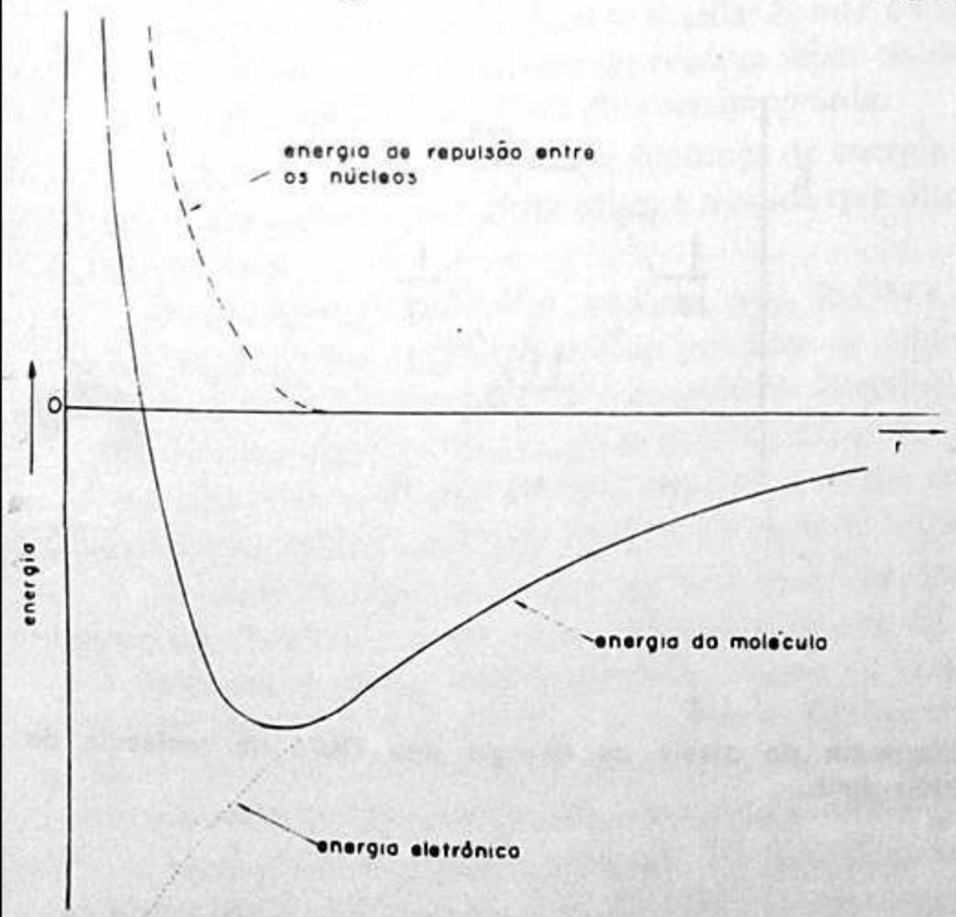


Figura 6.15. Variação, com a separação internuclear, da energia potencial de dois átomos de hidrogênio.

As energias relativas dos orbitais atômicos e moleculares podem ser convenientemente representadas através de *diagramas de níveis de energia*. Para a molécula de hidrogênio, o diagrama é o da fig. 6.16, em que o índice inferior 1*s* no símbolo dos OM's indica os OA's de onde eles se originaram. Os elétrons estão representados por setas nessa figura. A formação da molécula leva a uma diminuição da energia do sistema, já que os elétrons passam a ocupar um orbital *mais estável*, ou seja, de *menor energia*. A diferença de energia entre σ_{1s} e 1*s* é a mesma[2] que entre σ^*_{1s} e 1*s*.

Quando estudamos as estruturas de Lewis, vimos que, em princípio, quanto maior a *ordem de uma ligação*, tanto mais forte ela é, ou seja, tanto maior a sua energia. A ordem de ligação (OL) foi definida como o número de pares de elétrons compartilhados entre dois átomos.

Essa definição deve agora ser adaptada à teoria dos orbitais moleculares (TOM). De acordo com a TOM, *a ordem de ligação é igual à metade da diferença entre o número de elétrons em OML's e o número de elétrons em OMAL's*:

$$\text{OL} = \tfrac{1}{2}(\text{nº de } e^- \text{'s em OML's} - \text{nº de } e^- \text{'s em OMAL's}) . \quad (6.7)$$

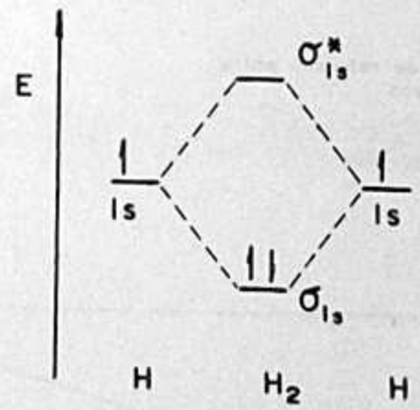


Figura 6.16. Diagrama de níveis de energia dos OM's da molécula de hidrogênio.

Para a molécula H_2, $\text{OL} = \frac{1}{2}(2-0) = 1$. Esse resultado, que indica uma ligação *simples*, é o mesmo que se obtém de uma estrutura de Lewis.

2. Rigorosamente, a diferença de energia entre σ^*_{1s} e 1*s* é ligeiramente maior.

Exercício 6.6

a) Fisicamente, qual é o significado de "ordem de ligação"?

b) Considere o íon molécula de hidrogênio, H_2^+, que pode ser obtido pela remoção de um dos elétrons do orbital σ_{1s} da molécula H_2. Calcule a ordem de ligação dessa espécie e compare sua estabilidade com a da molécula de hidrogênio.

6.5 Moléculas diatômicas homonucleares

A partir da molécula Li_2 (observada em fase gasosa), cada átomo possui pelo menos quatro orbitais de valência. Esses orbitais se superpõem, respeitadas as condições que já enunciamos antes:

- Dependendo da simetria, formam-se OML's, OMAL's ou OMNL's.
- Para haver a formação de OML's (e de OMAL's), a diferença de energia entre os OA's não pode ser muito grande.

Para que se forme um orbital molecular *ligante*, é necessário que os sinais das funções de onda que se superpõem sejam os mesmos. Em outras palavras, *a simetria dos OA's deve ser apropriada*.

A outra condição é que a sua diferença de energia não seja muito grande. Esse aspecto será esclarecido à medida que discutirmos exemplos concretos.

Da combinação dos OA's resultam, pois, os OM's, cada qual com uma energia característica. O mesmo processo de edificação utilizado para a estrutura eletrônica dos átomos pode ser introduzido aqui para as moléculas. Isso significa que, como os orbitais atômicos, *os orbitais moleculares são ocupados pelos elétrons segundo a ordem crescente de suas energias, respeitados o princípio de Pauli e a regra de Hund.*

A molécula diatômica homonuclear mais simples é a de hidrogênio, cujo diagrama de níveis de energia foi visto na fig. 6.16. Esse mesmo diagrama se aplica para a molécula hipotética He_2, que teria dois elétrons em σ_{1s} e dois em σ_{1s}^*. A ordem de ligação correspondente é $OL = \frac{1}{2}(2-2) = 0$, o que significa que não existe a ligação. De fato, não há evidência experimental de que essa espécie se forme.

Consideremos agora a molécula F_2. Seu diagrama de níveis de energia está ilustrado na fig. 6.17. Os OM's foram numerados segundo a ordem crescente de suas energias; as linhas tracejadas indicam a origem de cada um.

Com relação a esse diagrama, podemos notar ainda os seguintes aspectos:

– Os orbitais 1*s* não estão representados, uma vez que só os orbitais de valência participam das ligações químicas.

– Os orbitais 2*s* superpõem-se para formar os OM's σ_1 e σ_2^*.

– Desde que o eixo *z* foi tomado como o eixo internuclear, os OM's σ_3 e σ_4^* resultaram da superposição *frontal* dos orbitais $2p_z$.

– Os orbitais $2p_x$ e $2p_y$ superpõem-se para formar os OM's π_1 e π_2 (duplamente degenerados) e π_3^* e π_4^* (também duplamente degenerados).

– Se bem que a simetria permita a interação entre os orbitais 2*s* e $2p_z$ (figs. 6.14g e 6.14h), na molécula F_2 a sua diferença de energia é muito grande e eles *não* se superpõem.

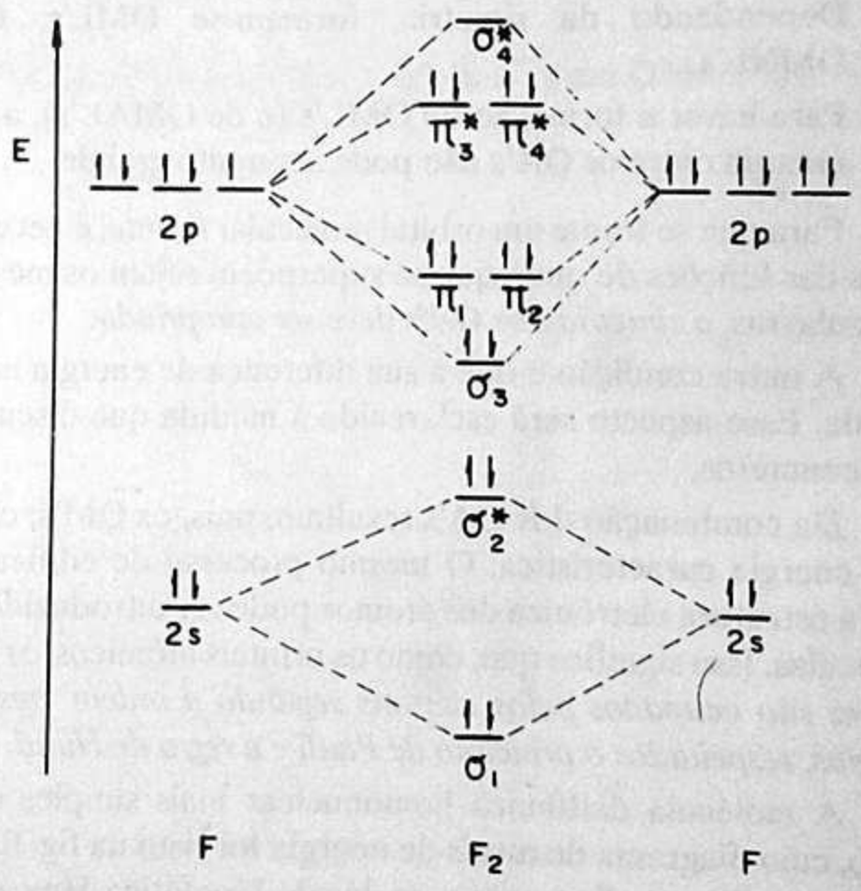


Figura 6.17. Diagrama de níveis de energia dos OM's da molécula F_2.

As expressões algébricas para as combinações da fig. 6.17 são as seguintes:

$$\sigma_1 = 2s + 2s$$
$$\sigma_2^* = 2s - 2s$$
$$\sigma_3 = 2p_z - 2p_z$$
$$\sigma_4^* = 2p_z + 2p_z$$
$$\pi_1, \pi_2 = 2p_{x,y} + 2p_{x,y} \quad \text{(dois OML's)}$$
$$\pi_3^*, \pi_4^* = 2p_{x,y} - 2p_{x,y} \quad \text{(dois OMAL's)}$$

Pode-se notar que resultaram oito orbitais moleculares, que é o mesmo número de orbitais atômicos que foram combinados. Vê-se ainda que o número de OML's é igual ao número de OMAL's. Essas características são absolutamente gerais:

nº de orbitais atômicos = nº de orbitais moleculares
nº de orbitais ligantes = nº de orbitais antiligantes.

Aplicando-se o princípio da edificação à molécula F_2, obtém-se a configuração eletrônica indicada na fig. 6.17 que, de modo análogo às configurações dos átomos, pode ser representada por

$$F_2 : KK\,(\sigma_1)^2\,(\sigma_2^*)^2\,(\sigma_3)^2\,(\pi_1)^2\,(\pi_2)^2\,(\pi_3^*)^2\,(\pi_4^*)^2 .$$

KK indica os elétrons internos, do nível quântico $n = 1$.

Há quatro pares de elétrons ligantes e três pares de antiligantes, dando o saldo de *um* par ligante, o que corresponde a OL = 1. De fato, pela eq. (6.7), OL = $\frac{1}{2}(8-6) = 1$.

Podemos notar que, na estrutura de Lewis dessa molécula, há seis pares de elétrons *não-ligantes* no nível de valência, os quais, na teoria dos orbitais moleculares, estão substituídos por três pares *ligantes* e três *antiligantes*. Essas descrições são, entretanto, perfeitamente equivalentes.

Consideremos agora a molécula Li_2. Nessa espécie, a diferença de energia entre os orbitais 2*s* e 2*p* é pequena, de modo que vai haver *interação s-p*, ou seja, esses orbitais também se superpõem. A principal conseqüência dessa interação é que, em relação à molécula F_2, ocorre uma *inversão* nas energias relativas dos OM's σ_3 e π_1, π_2 (fig. 6.18). Outra vez, as linhas tracejadas indicam as contribuições significativas dos OA's para a formação dos OM's.

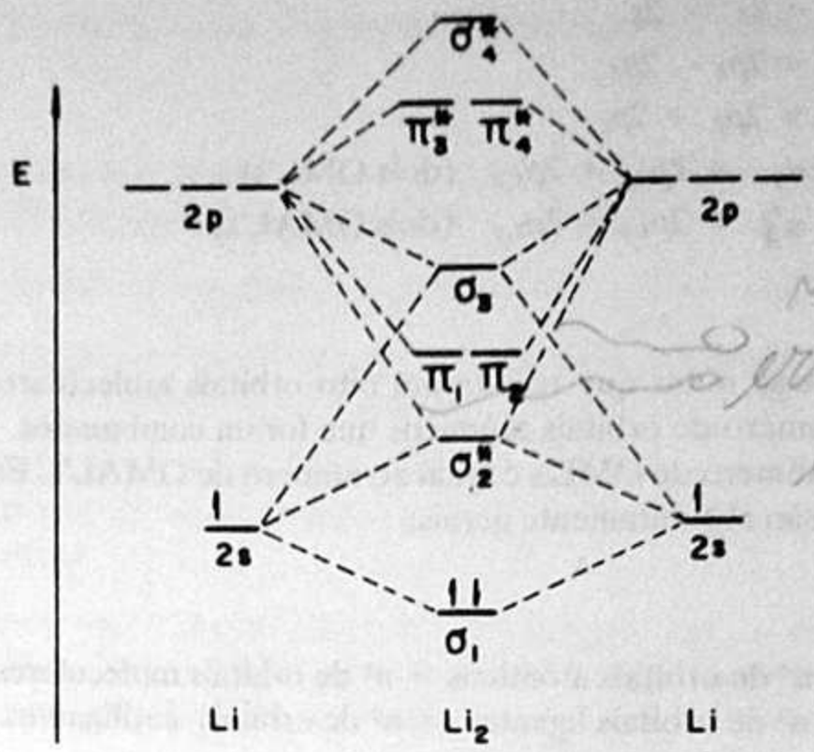


Figura 6.18. Diagrama de níveis de energia dos OM's da molécula Li_2.

Exceto nos casos mais simples, as energias relativas dos OM's são obtidas de *dados experimentais*. Não devemos, portanto, ficar muito preocupados com a construção desses diagramas. No momento, talvez seja mais importante que sejamos capazes de *entendê-los* e de extrairmos deles certas informações úteis como, por exemplo, as ordens de ligação.

A fig. 6.19 mostra, de modo semi-quantitativo, diagramas de níveis de energia dos OM's das moléculas Li_2 até F_2. Pode-se ver que a diferença de energia entre σ_3 e π_1, π_2 diminui progressivamente. Resulta que π_1, π_2, inicialmente mais estáveis, têm sua posição trocada com a de σ_3 nas moléculas O_2 e F_2.

Essa inversão de posição pode ser interpretada da seguinte forma: de Li_2 a N_2, as interações $2s$-$2p$ são significativas e π_1, π_2 têm energia menor do que σ_3; no átomo de oxigênio, a diferença de energia entre os orbitais $2s$ e $2p$ já é muito grande e a interação entre eles deixa de ser importante, fazendo com que σ_3 passe a ser mais estável do que π_1, π_2.

A TOM permite que se calculem facilmente as ordens de ligação de espécies catiônicas ou aniônicas. Os diagramas de níveis de energia dos OM's ou as configurações eletrônicas correspondentes ajudam a visualizar o processo de remoção ou adição de elétrons. Naturalmente, como já dissemos, devem ser observados o princípio de Pauli, a regra de Hund e a ordem relativa das energias. Para o cálculo das ordens de ligação, aplica-se

normalmente a eq. (6.7). Assim, $OL(O_2) = \frac{1}{2}(8-4) = 2$ (ligação dupla) e $OL(O_2^+) = \frac{1}{2}(8-3) = 2\frac{1}{2}$.

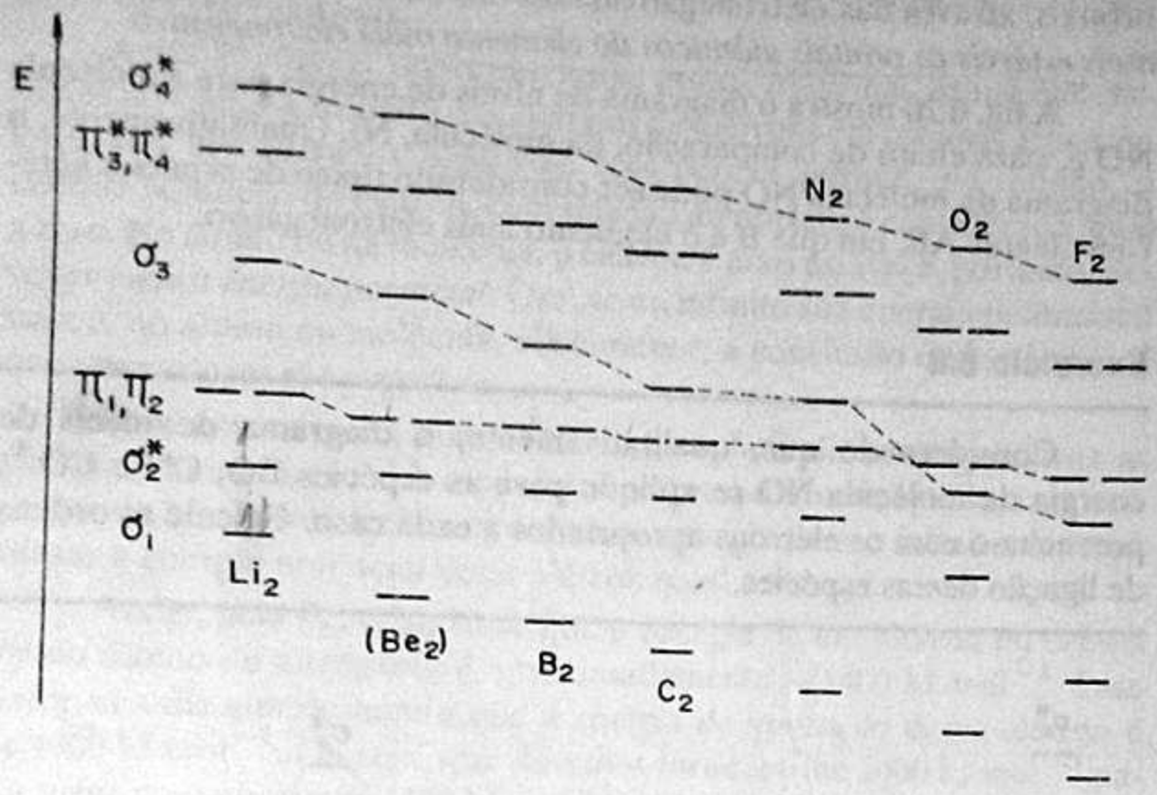


Figura 6.19. Diagrama comparativo dos níveis de energia dos OM's de moléculas diatômicas homonucleares.

Na Seção 6.7, utilizaremos dados experimentais para discutir a correlação entre ordem, energia e comprimento de ligações.

Exercício 6.7

Utilizando os diagramas da fig. 6.19, calcule:

a) as OL's de todas as moléculas ali representadas;

b) as OL's das respectivas espécies catiônicas, obtidas pela remoção de *um* elétron;

c) as OL's das respectivas espécies aniônicas, formadas pela adição de *um* elétron.

6.6 Moléculas diatômicas heteronucleares

O tratamento de espécies heteronucleares é semelhante ao que acabamos de ver. Os orbitais atômicos de cada átomo, naturalmente, terão energias diferentes. Como vimos no Cap. 4, entre elementos de um

mesmo período, em geral, possuem menor energia os orbitais daquele de maior carga nuclear. Pode-se também chegar às energias relativas dos orbitais, através das eletronegatividades dos elementos: *geralmente, são mais estáveis os orbitais atômicos do elemento mais eletronegativo.*

A fig. 6.20 mostra o diagrama de níveis de energia para a molécula NO e, para efeito de comparação, da molécula, N_2. Qualitativamente, o diagrama da molécula NO pode ser considerado típico de espécies heteronucleares AB, em que B é o elemento mais eletronegativo.

Exercício 6.8

Considerando que, qualitativamente, o diagrama de níveis de energia da molécula NO se aplique para as espécies BO, CN e CO^+, preencha-o com os elétrons apropriados a cada caso. Calcule as ordens de ligação dessas espécies.

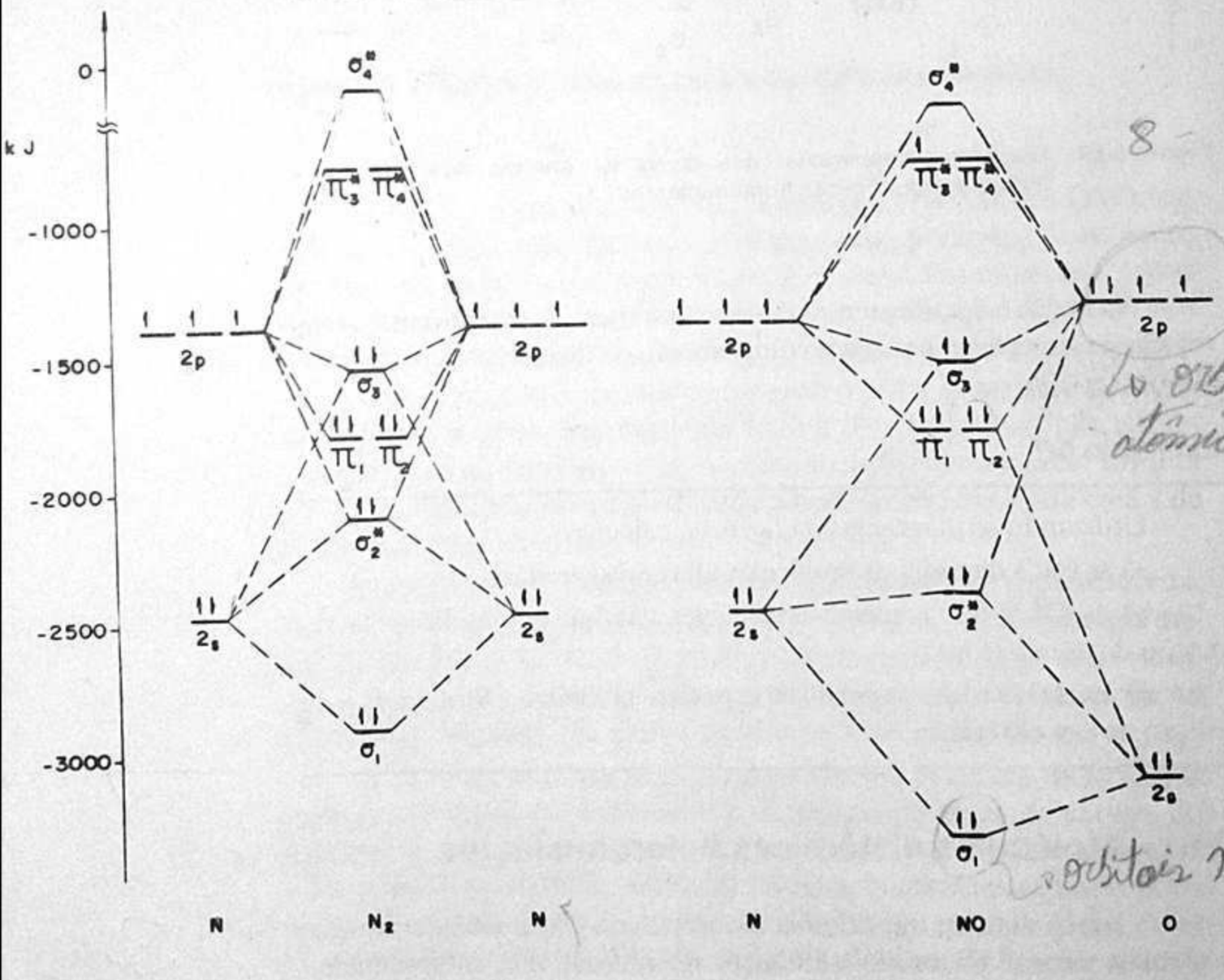


Figura 6.20. Diagrama de níveis de energia dos OM's das moléculas NO e N_2.

Na fig. 6.20, as localizações dos OA's, bem como a do OM de maior energia em cada molécula, foram feitas segundo os valores experimentais das respectivas energias de ionização. As localizações dos demais OM's não são rigorosas.

Acreditamos ser oportuno, nesse ponto, reafirmar aquilo que dissemos no Cap. 4 a respeito das energias de elétrons em orbitais. Esses valores são considerados *negativos*. Isso ocorre porque, no infinito, a energia potencial do elétron, com relação ao núcleo, é considerada igual a zero. No átomo ou na molécula, o elétron é mais estável e, portanto, deve ter *menos energia potencial*. Ora, se no infinito sua energia potencial é nula e, no átomo ou molécula, ela é menor, a conclusão que se impõe é que seus valores são *negativos*.

Essa convenção é compatível com o fato de serem *positivas* as energias de ionização das espécies. Lembremo-nos de que ionizar corresponde a remover o elétron de maior energia para o infinito, ou seja, tornar a energia potencial desse elétron igual a zero.

Assim, pela fig. 6.20, vê-se que a energia de um elétron no orbital $2p$ do átomo de nitrogênio é aproximadamente $-1400\ \text{kJ mol}^{-1}$. Esse valor nos diz simplesmente que *a energia de ionização* desse elétron é $+1400\ \text{kJ mol}^{-1}$. Ou seja, que devemos fornecer-lhe $1400\ \text{kJ mol}^{-1}$ para zerar sua energia: $-1400\ \text{kJ mol}^{-1} + 1400\ \text{kJ mol}^{-1} = 0$.

Resulta, portanto, que os OA's e OM's *mais estáveis* são aqueles situados *mais abaixo* nos diagramas de níveis de energia, aqueles com *energia mais negativa*. Na fig. 6.20, o OA e o OM mais estáveis são, respectivamente, o $2s$ do átomo de oxigênio e o σ_1 da molécula NO.

Exercício 6.9

Na fig. 6.20, quais são o OA e o OM ocupados *menos* estáveis? Qual é o valor aproximado da energia de ionização da molécula N_2? Qual espécie, N_2 ou NO, tem a menor energia de ionização?

Consideraremos ainda um outro exemplo de espécie diatômica heteronuclear — a molécula do cloreto de hidrogênio. Esse exemplo ilustrará alguns pontos importantes que nos ajudarão a *construir* e a interpretar muitos diagramas de níveis de energia.

Com relação ao diagrama para o HCl (fig. 6.21), podem ser feitas as seguintes considerações:

— O eixo z foi escolhido como eixo internuclear.

— São 5 os OA's de valência: do cloro, o orbital $3s$ e os 3 orbitais $3p$; do hidrogênio, o orbital $1s$. Portanto, serão formados 5 OM's, uma vez que nº de OA's = nº de OM's.

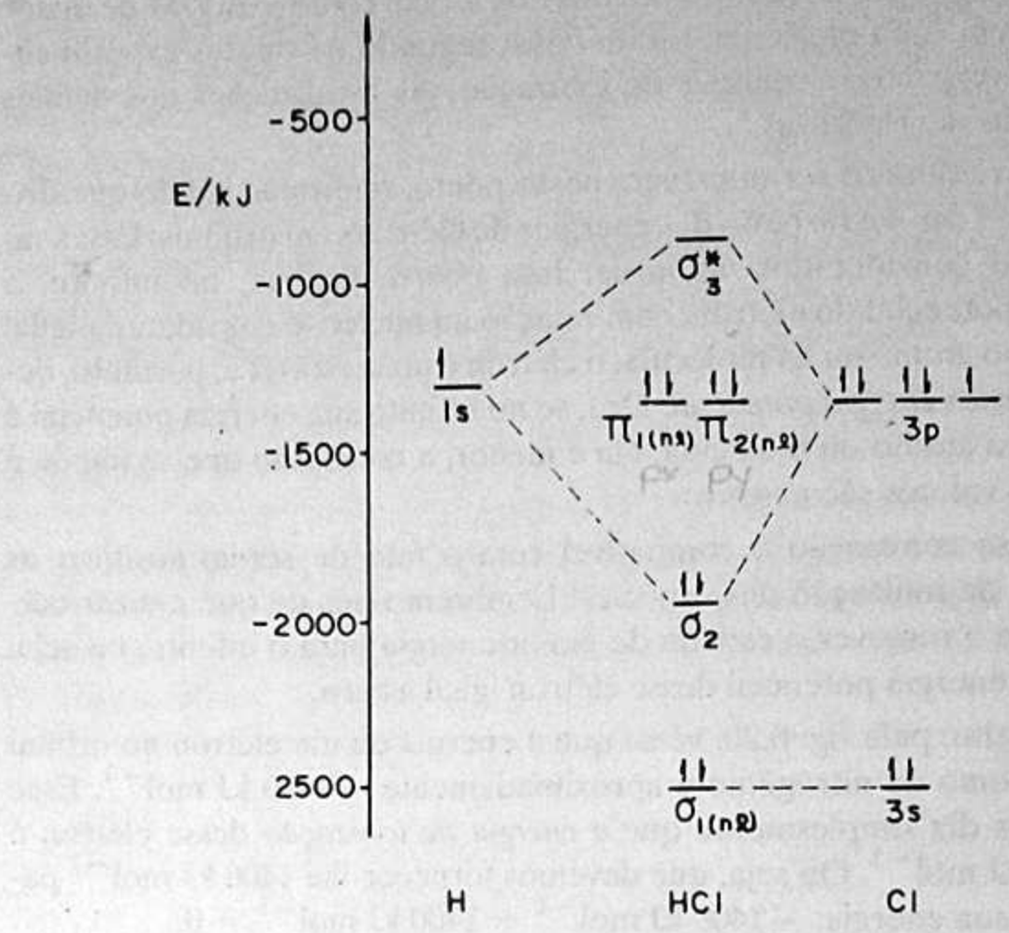


Figura 6.21. Diagrama de níveis de energia dos OM's da molécula HCl.

– O orbital 3*s* origina um orbital molecular *não-ligante* (OMNL), pois a diferença de energia entre ele e os demais é muito elevada. Isso equivale a dizer que 3*s* não participa da ligação. É importante, entretanto, que ele seja contabilizado entre os OM's, pois, de outra forma, seria violada a regra nº de OA's = nº de OM's.

– A simetria desse orbital não-ligante é do tipo σ, uma vez que o sinal da função de ondas 3*s* não muda sob uma rotação de 180° em torno do eixo internuclear. Para maior clareza, o índice inferior n*l* foi acrescentado ao símbolo σ do OM.

– Os orbitais $3p_x$ e $3p_y$ também originam OMNL's. Aqui, o motivo não é a diferença de energia, mas a *simetria*, que não é apropriada. Esses orbitais têm superposições *nulas* com o orbital 1*s* do H (fig. 6.13a).

– A simetria desses orbitais não-ligantes é do tipo π, uma vez que as funções de ondas $3p_x$ e $3p_y$ mudam de sinal sob uma rotação de 180°em torno do eixo internuclear. Também aqui foram acrescentadas aos símbolos as iniciais n*l*.

– São formados 5 OM's, dos quais, portanto, 3 não-ligantes. Restam 2 OM's: necessariamente, *um ligante* e um *antiligante*, já que nº de OML's = nº de OMAL's.

– A ordem de ligação é igual a $\frac{1}{2}(2-0) = 1$. Naturalmente, não foram incluídos no cálculo os elétrons em OMNL's. O resultado é o mesmo que se obtém de uma fórmula de Lewis usual.

6.7 Ordem, energia e comprimento de ligação

Para espécies *semelhantes*, geralmente, quanto maior a ordem de ligação, tanto maior a sua energia e tanto menor o seu comprimento. A Tab. 6.1 ilustra a correlação entre esses parâmetros para os pares [O_2, O_2^-], [N_2, O_2] e [N_2, N_2^+].

A previsão dos comprimentos de ligação deve ser feita com cuidado, uma vez que eles também dependem da *carga* da espécie: o comprimento *diminui* à medida que a *carga positiva aumenta*.

Se os dois fatores *carga* e *ordem de ligação* atuarem na mesma direção, pode-se prever com segurança em que sentido varia o comprimento de ligação. Caso contrário, pode ser mais difícil.

Consideremos as espécies O_2 e O_2^-. Tanto a carga *negativa* de O_2^- quanto o fato de sua OL ser menor, contribuem para o aumento de seu comprimento de ligação, quando comparado ao de O_2.

Tabela 6.1. Ordem, energia e comprimento de ligação de alguns pares de espécies semelhantes.

espécie	OL	D/(kJ mol^{-1})	d/pm
O_2	2	498	120,7
O_2^-	$1\frac{1}{2}$	393	126
N_2	3	946	109,8
O_2	2	498	120,7
N_2	3	946	109,8
N_2^+	$2\frac{1}{2}$	842	111,6

Entretanto, a tendência resultante não está clara quando se comparam N_2 e N_2^+: a carga positiva em N_2^+ provoca uma diminuição no comprimento de ligação, mas o fato de sua OL ser menor tem efeito inverso. Os valores experimentais (Tab. 6.1) são, de fato, muito próximos.

Exercício 6.10

A separação internuclear na molécula NO é de 115,08 pm. Que previsão pode ser feita para esse parâmetro em NO^+?

Em espécies que se relacionam de modo mais distante, outros fatores, que não discutiremos no momento, podem ter influência significativa. Por exemplo, as três moléculas Li_2, B_2 e F_2 têm OL = 1. No entanto, são marcantes as diferenças entre suas energias e entre seus comprimentos de ligação (Tab. 6.2).

Tabela 6.2. Energias e comprimentos de ligação em Li_2, B_2 e F_2.

espécie	OL	D/(kJ mol^{-1})	d/pm
Li_2	1	110	267
B_2	1	274	159
F_2	1	158	142

6.8 Magnetismo das espécies

As substâncias ditas *diamagnéticas* são fracamente repelidas por um campo magnético. Essa propriedade está associada à presença de elétrons *emparelhados*. Contrastando com as substâncias diamagnéticas, as *paramagnéticas* possuem um ou mais elétrons *desemparelhados* e são fortemente atraídas por campos magnéticos (fig. 6.22).

Quanto maior for o número de elétrons desemparelhados de uma substância, tanto mais forte será o seu paramagnetismo. Portanto, a força de atração que um campo magnético exerce sobre uma dada amostra pode ser usada para determinar-lhe o número de elétrons desemparelhados. Qualquer modelo para as ligações químicas presentes deve ser compatível com esse número.

Exercício 6.11

Medidas magnéticas indicam que a molécula de oxigênio é paramagnética na extensão de dois elétrons. Construa um diagrama de níveis de energia para essa molécula, preencha-o com os elétrons devidos e verifique que, de fato, ela tem dois elétrons desemparelhados.

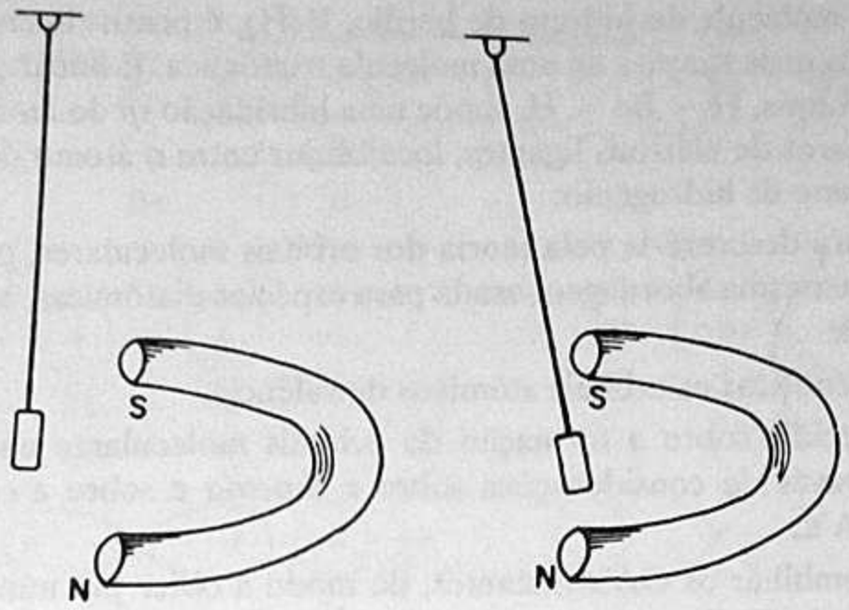


Figura 6.22. Caráter paramagnético de uma espécie: atração por um campo magnético.

Conforme mostrou o exercício anterior, a teoria dos orbitais moleculares prevê corretamente o comportamento magnético da molécula de oxigênio. Ela possui um elétron em cada um dos orbitais degenerados π_3^* e π_4^*. Esses elétrons, de acordo com a regra de Hund, têm spins paralelos.

A teoria dos octetos de Lewis não explica o paramagnetismo do oxigênio. Na verdade, nenhum outro modelo de ligação para a molécula O_2 explica essa propriedade de modo tão simples quanto a TOM.

Exercício 6.12

Caracterize o comportamento magnético das moléculas diatômicas homonucleares dos elementos do 2º período da tabela periódica.

6.9 BeH_2, uma molécula linear triatômica

O tratamento pela teoria dos orbitais moleculares de moléculas poliatômicas, em geral, é bem mais complexo e foge aos nossos objetivos.

Limitar-nos-emos, nesta Seção e nas seguintes, a abordar alguns exemplos simples, que nos darão oportunidade de aplicar muito do que já estudamos, como também deixarão mais claro o conceito de *ligação deslocalizada*, característico da TOM.

A molécula do hidreto de berílio, BeH_2, é possivelmente um dos exemplos mais simples de uma molécula triatômica. É linear. Sua estrutura de Lewis, H – Be – H, supõe uma hibridação *sp* do átomo central e dois pares de elétrons ligantes, *localizados* entre o átomo de berílio e cada átomo de hidrogênio.

Para descrevê-la pela teoria dos orbitais moleculares, poderemos utilizar a mesma abordagem usada para espécies diatômicas, assim sistematizada:

- Identificar os orbitais atômicos de valência.
- Decidir sobre a formação de orbitais moleculares não-ligantes, através de considerações sobre a *simetria* e sobre a *energia* dos OA's.
- Combinar os OA's restantes, de modo a obter um número máximo de OML's e os correspondentes OMAL's.

Não existe nenhuma restrição quanto ao número de orbitais moleculares não-ligantes, porém prevalecem as relações:

nº de orbitais atômicos = nº de orbitais moleculares
nº de orbitais ligantes = nº de orbitais antiligantes.

Consideremos, pois, a molécula BeH_2. Para fazer as combinações lineares dos orbitais atômicos dos átomos de berílio e de hidrogênio, observaremos o seguinte:

– O eixo *z* é, por convenção, o eixo internuclear.

– São 6 os OA's de valência. O berílio contribui com $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ e os dois átomos de hidrogênio, com *dois* orbitais $1s$. Portanto, será igual a 6 o número de OM's.

– À semelhança do que acontece na molécula HCl, $2p_x$ e $2p_y$ originam 2 orbitais moleculares *não-ligantes*. Como vimos, são nulas as superposições desses orbitais com os OA's $1s$ ao longo do eixo *z*.

– Sendo 6 o número de OM's (dos quais, pelo menos, 2 são OMNL's), o *número máximo* de OML's + OMAL's é igual a 4.

Portanto, haverá no máximo, 2 OML's e 2 OMAL's.[3] Na verdade, podem ser facilmente visualizadas 2 superposições negativas, que levam à formação de 2 OMAL's (fig. 6.23a e b), e 2 positivas, que originam 2 OML's (fig. 6.23c e d).

Fica fácil, agora, a construção do diagrama de níveis de energia (fig. 6.24). As linhas tracejadas conectam, como de hábito, os OM's aos OA's que os originaram.

3. Ficará clara em breve a razão de falarmos em número máximo de OML's e OMAL's.

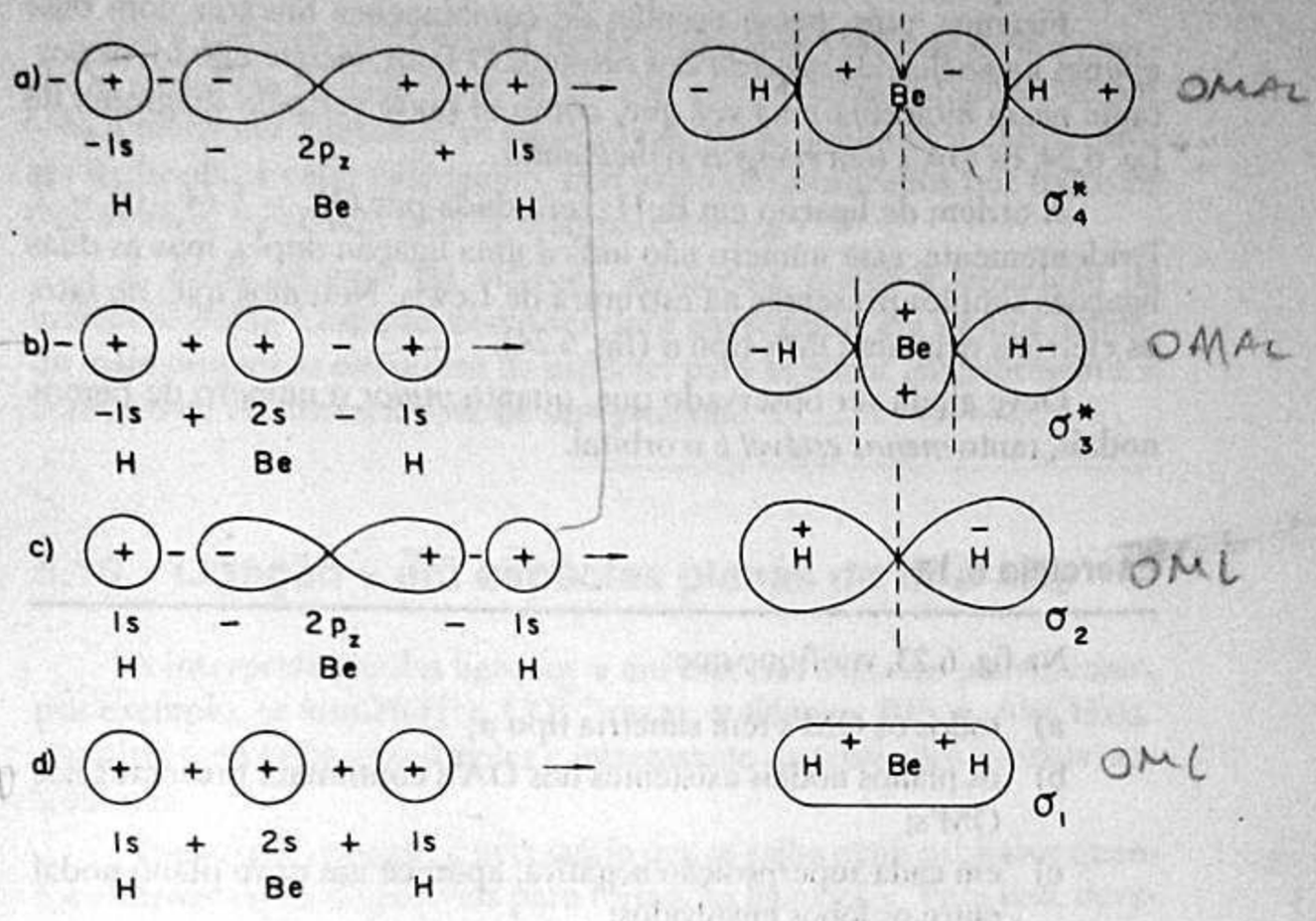
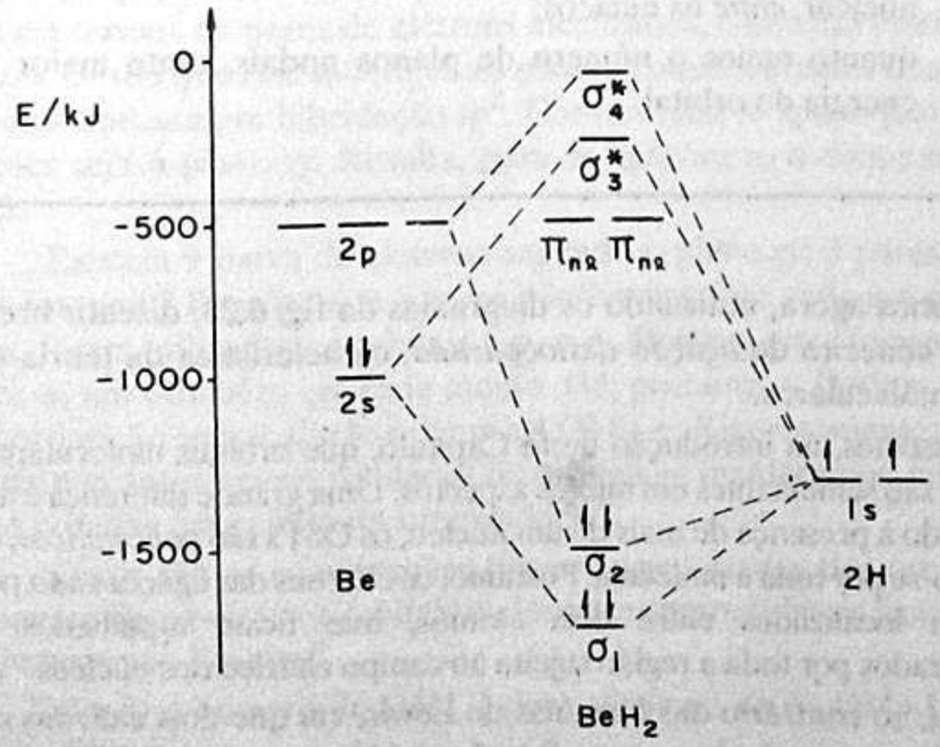


Figura 6.23. Formação dos OM's da molécula BeH_2.



Fizemos, pois, nossa escolha de combinações lineares com base apenas na análise da *simetria* dos orbitais. O fator *energia* não foi importante nessa molécula uma vez que, como se pode ver pelo diagrama da fig. 6.24, os OA's têm *energias semelhantes*.

A ordem de ligação em BeH_2 será dada por $OL = \frac{1}{2}(4-0) = 2$. Evidentemente, esse número não indica uma ligação dupla, mas as duas ligações simples presentes na estrutura de Lewis. Notemos que, de fato, os elétrons ocupam OM's tipo σ (fig. 6.24).

Deve ainda ser observado que, quanto *maior* o número de planos nodais, tanto *menos estável* é o orbital.

Exercício 6.13

Na fig. 6.23, verifique que:

a) todos os OM's têm simetria tipo σ;
b) os planos nodais existentes nos OA's continuam presentes nos OM's;
c) em cada superposição negativa, aparece um novo plano nodal entre os lobos envolvidos;
d) os OML's não têm planos nodais perpendiculares ao eixo internuclear que estejam situados *entre* os núcleos;
e) cada OMAL tem um plano nodal perpendicular ao eixo internuclear, *entre* os núcleos;
f) quanto maior o número de planos nodais, tanto maior é a energia do orbital.

Vamos agora, utilizando os diagramas da fig. 6.23, discutir brevemente o conceito de *ligação deslocalizada*, característica da teoria dos orbitais moleculares.

Dissemos, na introdução deste Capítulo, que orbitais moleculares e atômicos são semelhantes em muitos aspectos. Uma grande diferença é a de que, devido à presença de mais de um núcleo, os OM's são *policêntricos*, estendendo-se por toda a molécula. Portanto, os elétrons das ligações *não* permanecem localizados entre dois átomos, mas ficam espalhados ou deslocalizados por toda a região sujeita ao campo elétrico dos núcleos.

Daí, ao contrário das fórmulas de Lewis, em que dois elétrons entre dois átomos equivalem a uma ligação química, surge na TOM o conceito de *ligação deslocalizada* ou *policêntrica*. Teremos agora uma chance melhor de perceber o seu significado.

Os 4 elétrons da molécula BeH_2 ocupam os OM's de *menor* energia, σ_1 e σ_2. Pela fig. 6.23, pode-se ver que esses orbitais estendem-se por toda a molécula. Portanto, os elétrons não estão confinados entre o átomo de berílio e cada hidrogênio, mas estão deslocalizados por todos os três átomos, formando uma ligação policêntrica.

A deslocalização de elétrons acrescenta pouco à descrição da molécula BeH_2. Contudo, como veremos em seguida, ela explica de modo mais simples as estruturas de espécies para as quais, anteriormente, o conceito de ressonância teve de ser invocado.

6.10 Ligação π em espécies planas do tipo AB_3

A interpretação das ligações π em espécies trigonais planas como, por exemplo, os íons NO_3^- e CO_3^{2-} ou as moléculas BF_3 e $Al(CH_3)_3$, constitui uma aplicação simples e interessante da teoria dos orbitais moleculares.

Em primeiro lugar, é necessário que se saiba quais orbitais e quantos elétrons estão disponíveis para formar as ligações π. Para isso, deve-se ter informações sobre o *sistema* σ dessas espécies, pois o *sistema* π será constituído pelos orbitais e elétrons que *não* tiverem sido utilizados no sistema σ.

As ligações σ, nessas espécies, podem ser convenientemente tratadas em termos de pares de elétrons localizados, como nas estruturas de Lewis. Desde que elas são trigonais planas, consideraremos que todos os átomos apresentam hibridação sp^2. Convenciona-se que o plano das ligações seja o plano xy. Resulta, para as ligações σ, o diagrama da fig. 6.25.

Existem 9 pares de elétrons segundo o plano xy: 3 pares ligantes, que formam 3 ligações σ, e 6 pares não-ligantes. De cada um dos 4 átomos, foram utilizados os orbitais s, p_x e p_y. Restam, para formar as ligações π, um orbital p_z em cada átomo. Há, portanto, 4 OA's p_z que, por superposição *lateral*, darão origem a 4 OM's π. Rigorosamente, esses orbitais não deveriam ser rotulados de orbitais π; manteremos, entretanto, essa notação para efeito de simplicidade.[4]

Quais são as combinações lineares apropriadas dos orbitais p_z ? Como se distribuirão os orbitais moleculares entre orbitais ligantes, antiligantes e não-ligantes?

Como o número de OML's deve ser igual ao de OMAL's, só há duas alternativas:

a) 2 OML's e 2 OMAL's;
b) 1 OML, 1 OMAL e 2 OMNL's.

4. A classificação de orbitais em σ e π só é válida para espécies lineares onde a componente z da quantidade de movimento angular é conservada ao longo da dissociação da espécie.

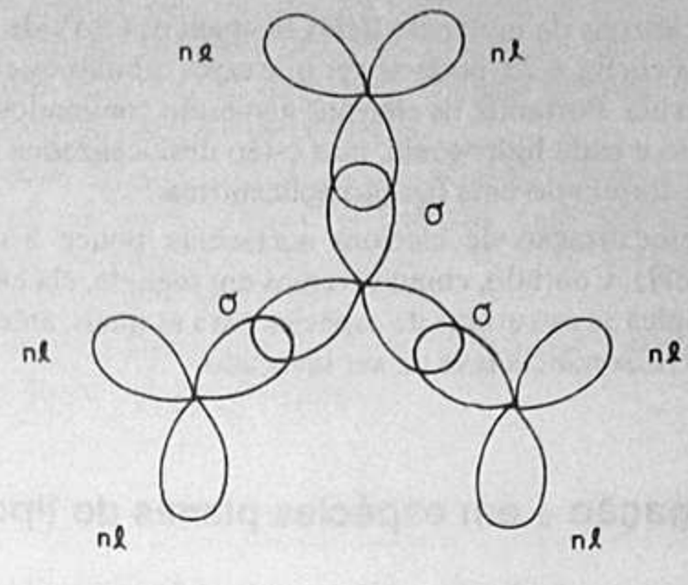


Figura 6.25. Ligações σ e pares não-ligantes no plano xy para espécies do tipo AB_3.

A fig. 6.26 ilustra os 3 átomos coordenados B, que formam um triângulo equilátero, e o átomo central A, situado no centro desse triângulo. É fácil perceber que só há possibilidade de *uma* combinação *positiva* e, portanto, só *um* OML poderá ser formado:

$$\pi_1 = p_z(\mathrm{B}) + p_z(\mathrm{B}) + p_z(\mathrm{B}) + p_z(\mathrm{A}). \tag{6.8}$$

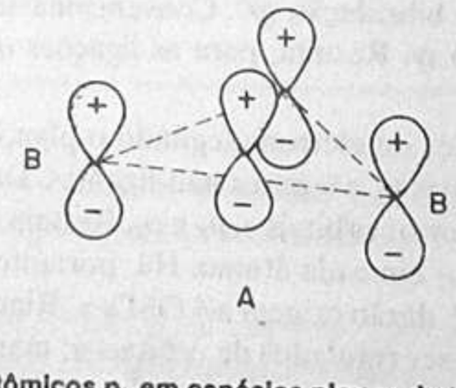


Figura 6.26. Orbitais atômicos p_z em espécies planas do tipo AB_3.

Está, pois, excluída a alternativa (a) acima. Na combinação expressada pela eq. (6.8), os 4 lobos positivos dos orbitais p_z superpõem-se (fig. 6.27), formando a parte positiva da nuvem π (acima do plano *xy*); ocorre o mesmo com os 4 lobos negativos, que formam a parte negativa da nuvem π (abaixo do plano *xy*).

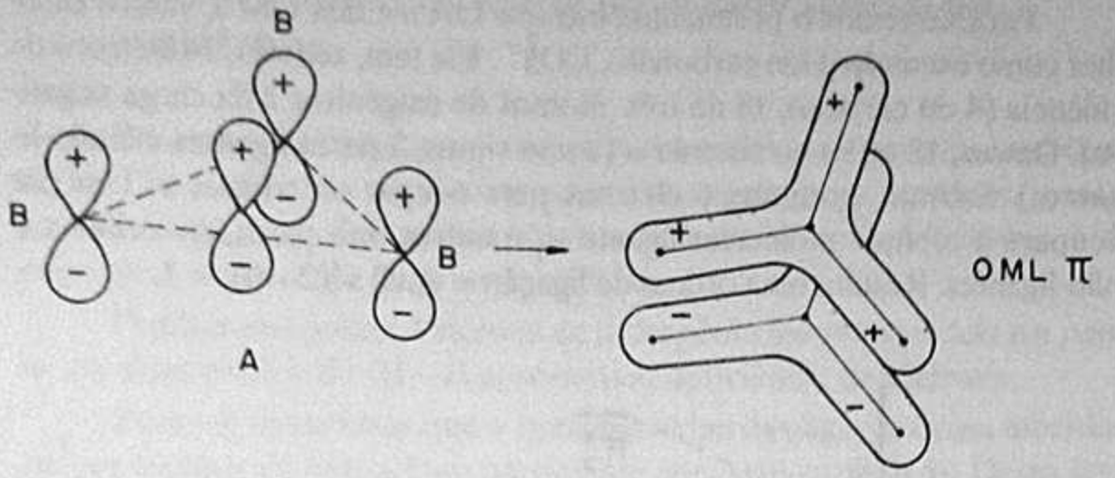


Figura 6.27. Formação do OML π em espécies planas do tipo AB_3.

A combinação linear que leva ao OMAL correspondente será (fig. 6.28):

$$\pi_2^* = p_z(\mathrm{B}) + p_z(\mathrm{B}) + p_z(\mathrm{B}) - p_z(\mathrm{A}). \qquad (6.9)$$

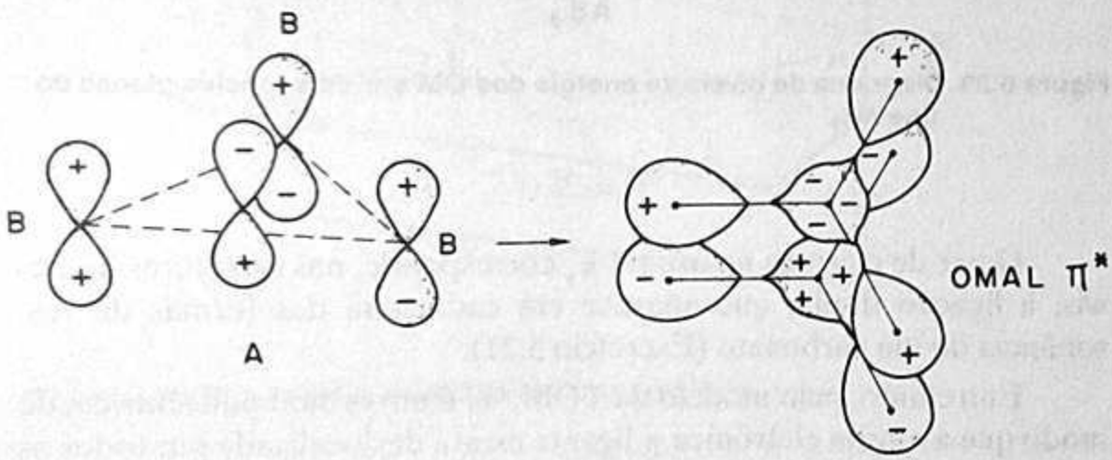


Figura 6.28. Formação do OMAL π^* em espécies planas do tipo AB_3.

Os dois orbitais moleculares restantes deverão, pois, ser *não-ligantes*. As combinações lineares, nesse caso, são mais complicadas e não nos preocuparemos com suas expressões nem com as ilustrações dos orbitais.

À luz das considerações anteriores, pode-se, sem dificuldade, chegar ao diagrama de níveis de energia do sistema π dessas espécies (fig. 6.29). Vale a pena observar que, em geral, os orbitais dos átomos B têm energia menor do que os de A, uma vez que os elementos correspondentes, nessas espécies, são *mais eletronegativos*.

Para fazermos o preenchimento dos OA's e dos OM's, vamos escolher como exemplo o íon carbonato, CO_3^{2-}. Ele tem, ao todo, 24 elétrons de valência (4 do carbono, 18 de três átomos de oxigênio e 2 da carga negativa). Desses, 18 estão no sistema σ (como vimos, 3 pares ligantes e 6 não-ligantes). Sobram, portanto, 6 elétrons para ocupar os orbitais π. Um par ocupará o orbital molecular ligante π_1 e outros dois pares, os orbitais π não-ligantes. Resulta uma ordem de ligação π igual a $\frac{1}{2}(2-0) = 1$.

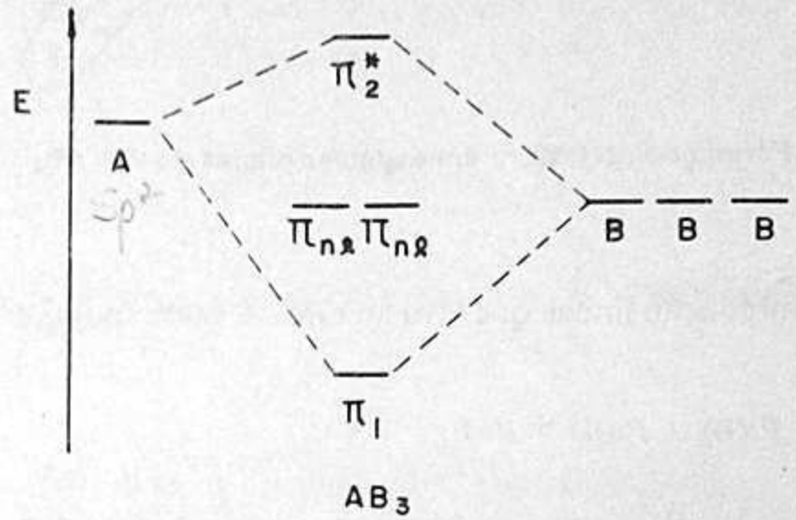


Figura 6.29. Diagrama de níveis de energia dos OM's π de espécies planas do tipo AB_3.

O par de elétrons no orbital π_1 corresponde, nas estruturas de Lewis, à ligação dupla, que aparece em cada uma das formas de ressonância do íon carbonato (Exercício 5.21).

Entretanto, pelo modelo da TOM, π_1 é um orbital policêntrico, de modo que a nuvem eletrônica π ligante estará deslocalizada por todos os átomos do íon. Como *conseqüência natural do modelo*, as 3 ligações carbono-oxigênio devem ser idênticas.

Como são 3 as ligações carbono-oxigênio no íon carbonato, cada uma delas tem uma ordem de ligação π igual a *um terço*. Somada a uma OLσ igual a *um*, obtém-se uma ordem de ligação total igual a *quatro terços*.

Exercício 6.14

Preencha com os elétrons o diagrama de níveis de energia π do íon NO_3^-. Calcule a OL π e a OL total entre o nitrogênio e cada átomo de oxigênio. Compare as descrições desse íon através de estruturas de Lewis e da teoria dos orbitais moleculares.

6.11 B_2H_6, uma molécula com deficiência de elétrons

Em certas moléculas, não há elétrons suficientes para que a ordem de ligação entre cada par de átomos adjacentes seja, pelo menos, igual a um. Diz-se, então, que essas moléculas têm *deficiência de elétrons*. Um exemplo é a molécula de diborano, B_2H_6.

O diborano possui 4 átomos de hidrogênio *terminais* e dois *em ponte*. As duas pontes B – H – B apresentam deficiência de elétrons.

Pode-se considerar que o boro participe das ligações com híbridos sp^3; os átomos de hidrogênio participam com seus orbitais 1*s*. Dessa forma, como ilustrado na fig. 6.30, cada átomo de boro utiliza dois híbridos para formar ligações σ "normais" B – H com os hidrogênios terminais e, os outros dois híbridos, para formar as pontes B – H – B.

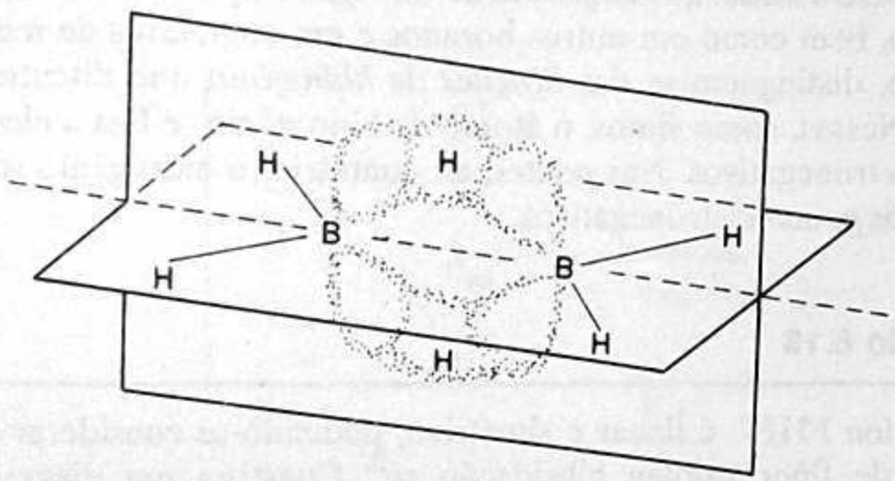


Figura 6.30. Estrutura da molécula de diborano, B_2H_6.

Quantos elétrons disponíveis há para as pontes? O número total de elétrons de valência é igual a 12: os 6 átomos de hidrogênio contribuem com 6, e os 2 de boro, com outros 6. Para as ligações terminais, são utilizados 8 elétrons. Restam, então, 4 elétrons para *duas* pontes, ou 2 para *cada uma* delas.

Cada ponte B – H – B tem *duas* ligações B – H, mas apenas dois elétrons disponíveis. Essa é, portanto, uma situação em que há deficiência de elétrons,[5] resultando uma OL = $\frac{1}{2}$ para cada ligação B – H em cada uma das pontes. Diz-se haver, em cada ponte, *ligações deslocalizadas com três centros e dois elétrons*. Essas contrastam com as ligações B – H terminais, que são ligações localizadas com dois centros e dois elétrons.

5. A rigor, há também deficiência de orbitais ligantes.

A fig. 6.31 ilustra o diagrama de níveis de energia de cada uma das pontes B – H – B.

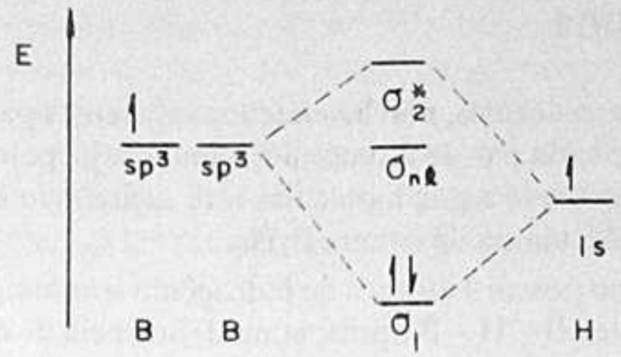


Figura 6.31. Diagrama de níveis de energia de cada ponte na molécula de diborano.

Convém notar que as *pontes de hidrogênio* que são observadas no diborano, bem como em outros boranos e em complexos de metais de transição, distinguem-se das *ligações de hidrogênio* que discutimos no Cap. 5. Nessas, como vimos, o átomo de hidrogênio se liga a elementos *muito* eletronegativos. Nas *pontes*, ao contrário, o hidrogênio se liga a elementos *pouco* eletronegativos.

Exercício 6.15

O íon FHF^- é linear e simétrico, podendo-se considerar que os átomos de flúor exibam hibridação sp^3. Construa um diagrama de superfícies limites para ilustrar a formação das ligações covalentes nessa espécie. Faça, em seguida, o diagrama de níveis de energia correspondente e calcule a OL de *cada* ligação flúor-hidrogênio.

6.12 XeF_2 e outras espécies com ligações semelhantes

Há certas espécies em que está presente um conjunto BAB de átomos, situados em linha reta ou com pequeno desvio dessa. Pode-se considerar, em muitos casos, que o átomo central utilize um orbital *p* e que os outros a ele coordenados usem orbitais quaisquer de simetria apropriada.

Um exemplo é a molécula linear XeF_2. Supondo que a ligação se faça segundo o eixo *z*, pode-se invocar a superposição entre o orbital $5p_z$

do xenônio (ocupado por 2 elétrons) e orbitais $2p_z$ dos átomos de flúor (cada um com 1 elétron). Resulta uma ligação deslocalizada de 3 centros e 4 elétrons (fig. 6.32).

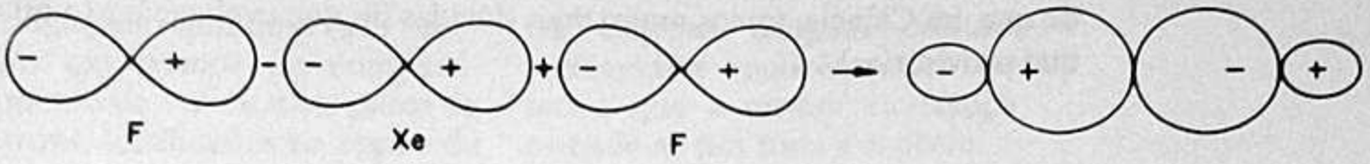


Figura 6.32. Ligação de 3 centros e 4 elétrons na molécula XeF_2.

O diagrama de níveis de energia está ilustrado na fig. 6.33. Os outros 6 elétrons de valência do xenônio ocupam os orbitais $5s$, $5p_x$ e $5p_y$; analogamente, os dos átomos de flúor ocupam os orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$.

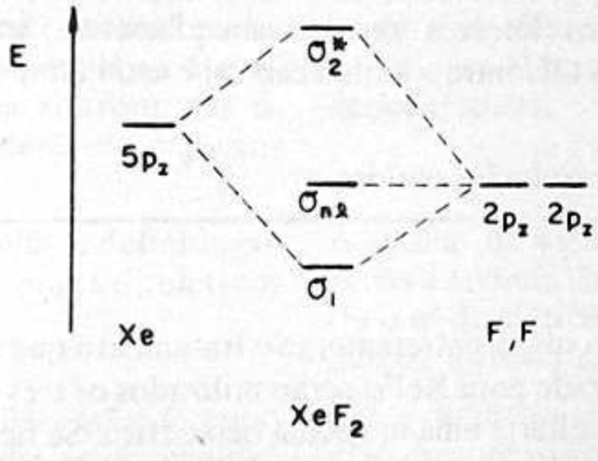


Figura 6.33. Diagrama de níveis de energia da molécula XeF_2.

A ordem de ligação total é igual a $\frac{1}{2}(2-0) = 1$. Como são duas as ligações xenônio-flúor nessa molécula, cada uma delas tem OL = $\frac{1}{2}$. Esse resultado contrasta com o valor obtido pelas estruturas de Lewis, em que OL = 1.

As partes lineares ou aproximadamente lineares de outras moléculas, tais como XeF_4, SF_4, BrF_3, BrF_5, etc., podem receber pela TOM um tratamento semelhante a esse proposto para XeF_2.

O valor baixo para a ordem de ligação pelo modelo da TOM pode ser atribuído à *deficiência de orbitais moleculares ligantes*. No Cap. 5, para explicar a fórmula de Lewis de XeF_2, invocamos híbridos envolvendo orbitais *d*. Pelo modelo de orbitais deslocalizados da TOM, os orbitais *d* são inteiramente excluídos e apenas um orbital ligante é obtido.

A participação de orbitais *d* nas ligações de compostos de *não-metais* é um assunto ainda controvertido.[6] Estamos diante de um conflito entre o modelo de Lewis e o da TOM, para o qual evidências experimentais e considerações teóricas não permitem ainda uma decisão. Essa não é de modo algum uma situação única. Ela apenas ilustra o fato de que, na Ciência, temos muito mais dúvidas do que explicações (ainda que provisórias).

Exercício 6.16

Considere as moléculas XeF_4 e SF_4.

a) Determine suas geometrias e as hibridações compatíveis. Escreva suas fórmulas de Lewis e indique qual é a OL entre o átomo central e cada átomo de flúor coordenado.

b) Utilize agora a TOM e o modelo de 3 centros para descrever as ligações nas partes lineares ou aproximadamente lineares dessas moléculas. Qual é a OL entre o átomo central e cada átomo de flúor nessas ligações?

Comente os resultados obtidos.

Um problema surge, entretanto, se o tratamento que apresentamos para XeF_2 for utilizado para XeF_6: serão utilizados os três orbitais 5*p* do xenônio, do que resultaria uma molécula octaédrica. Se bem que se desconheça a sua geometria exata, sabe-se que XeF_6 *não* é octaédrico.

6.13 Uma comparação entre a TOM e o modelo de Lewis

Finalizando o Capítulo, é oportuno comparar a descrição de moléculas e íons pela TOM e pelas estruturas de Lewis. Não se trata de definir qual modelo é mais correto, pois devidamente refinados,[7] ambos levam a conclusões semelhantes. Na verdade, cada modelo tem sua utilidade ou é de mais fácil aplicação em determinada circunstância. Nessa perspectiva é que a Tab. 6.3 procura resumir o que foi discutido anteriormente.

. Para uma discussão am-
la, veja Huheey (1983) p.
24–837.

. Certamente muito além do
ível deste texto. Veja também
nota número 1 deste Ca-
ítulo.

Tabela 6.3. Comparação entre alguns aspectos da TOM e do modelo de Lewis.

Estruturas de Lewis	Teoria dos Orbitais Moleculares
As ligações químicas são descritas em termos do compartilhamento de um ou mais pares de elétrons, localizados na região da ligação.	Os elétrons ocupam orbitais moleculares policêntricos, de modo que a nuvem eletrônica estende-se por toda a espécie.
Geralmente são fáceis de serem formuladas. São muito úteis para dar uma primeira idéia sobre as ligações nas moléculas.	As configurações eletrônicas podem ser mais difíceis de ser obtidas. São particularmente úteis nos casos em que os elétrons não puderem ser supostos localizados.
O conceito de ressonância deve ser introduzido sempre que mais de uma estrutura aceitável puder ser proposta. O problema é que, nesses casos, os elétrons das ligações não podem ser supostos *localizados*.	Não há necessidade do conceito de ressonância, já que os orbitais moleculares são policêntricos e os elétrons são sempre *deslocalizados*.
A ordem de ligação é definida como o número de pares de elétrons ligantes.	A ordem de ligação é definida como a metade da diferença entre o nº de elétrons em OML's e o nº de elétrons em OMAL's.
Não é óbvia a discussão de energias de ionização e de comprimentos e energias de ligação, mesmo em espécies neutras.	Trata de modo simples as energias de ionização das espécies, bem como a correlação entre estrutura eletrônica, comprimentos e energias de ligação.
A discussão do comportamento magnético das espécies não é óbvia.	O comportamento magnético pode ser facilmente inferido a partir da estrutura eletrônica das espécies.
O modelo da repulsão de pares de elétrons no nível de valência prevê a geometria de compostos envolvendo elementos não-metálicos com notável eficácia. Por exemplo, pode-se prever que XeF_6 *não* é octaédrico, o que está de acordo com evidências experimentais.	O modelo da repulsão de pares de elétrons não é geralmente formulado em termos da TOM. A previsão para a molécula XeF_6, se abordada pelo método simples de ligação de 3 centros que usamos para XeF_2, é de que ela seria octaédrica, contrariando evidências experimentais.

6.14 Exercícios suplementares

6.17. Faça desenhos de superfícies limites que ilustrem os OM's resultantes das seguintes superposições, feitas ao longo do eixo z:

i) $2p_x + 2p_x$;

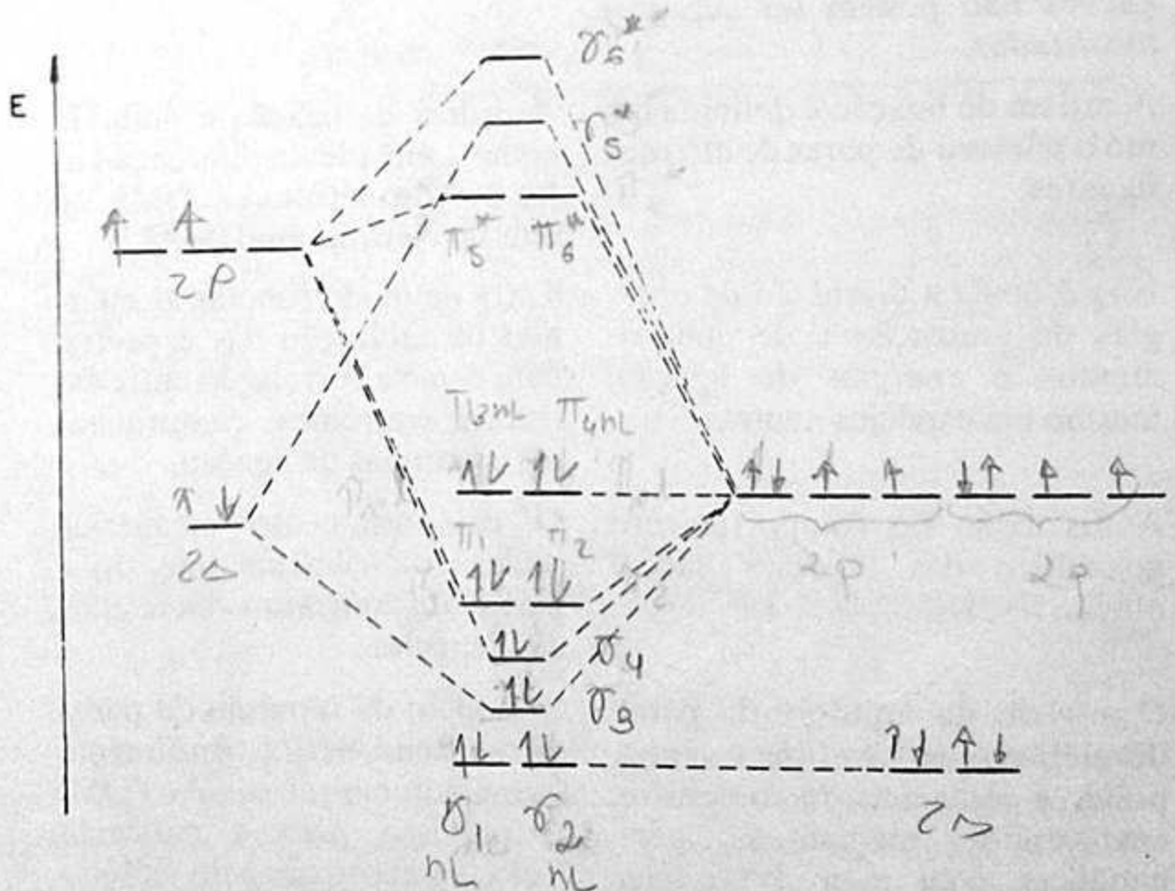
ii) $2p_x - 3d_{xz}$;

iii) $3d_{yz} - 3d_{yz}$.

6.18. Escreva expressões algébricas para as superposições indicadas na fig. 6.12. Faça desenhos esquemáticos indicando as formas dos OM's resultantes e rotule-os corretamente.

6.19. Resultados experimentais indicam que a molécula B_2 é paramagnética. Seria essa informação suficiente para que se decida a respeito das energias relativas dos OM's σ_3 e π_1, π_2 nessa molécula?

6.20. O diagrama seguinte representa os OA's e OM's relativos à molécula de dióxido de carbono.



a) Rotule os OM's, indicando se são do tipo σ ou π e, ainda, se são OML's, OMNL's ou OMAL's.

b) Faça o preenchimento eletrônico dos OA's e dos OM's.

c) Calcule os valores das seguintes OL's: OL σ (CO_2), OL total

(CO_2^+), OL π (CO_2), OL total (CO_2^-) e OL total (CO_2).

d) Compare, utilizando os sinais $>$, $<$ ou $\approx$, as seguintes energias de ionização: EI(CO_2) $\times$ EI(CO_2^-), EI(CO_2) $\times$ EI(O), EI(CO_2) $\times$ EI(CO_2^+) e EI(C) $\times$ EI(O).

e) Considere a molécula de CO. Como se comparam os comprimentos de ligação carbono-oxigênio nessa molécula e na de CO_2 ? Justifique sua resposta.

f) Há diferença no comportamento magnético das espécies CO_2^+ e CO_2^{2+}? Explique.

6.21. Rotule cada um dos OA's da fig. 6.13. Indique ainda se eles obedecem à convenção de sinais que estamos adotando ou se, ao contrário, as funções de onda foram multiplicadas por -1.

6.22. Calcule a ordem de ligação para a espécie He_2^+. Que pode ser inferido sobre sua estabilidade?

6.23. Construa um diagrama de níveis de energia para a molécula de oxigênio. A diferença de energia entre os orbitais $2s$ e $2p$ é suficientemente grande para não haver interação significativa entre eles. Qual é a ordem de ligação nessa molécula? Qual é o seu comportamento magnético?

6.24. Considere que o eixo internuclear da molécula Li_2 seja o eixo x. Quais combinações dos orbitais $2s$ e $2p$ levam à formação de OM's σ? E OM's π? Quais são ligantes e quais são antiligantes?

6.25. Considere as seguintes superposições de OA's:

i) $2p_z - 3d_{xz}$, ao longo do eixo z;

ii) $1s + 3d_{x^2-y^2}$, ao longo do eixo x;

iii) $2p_z - 2p_z$, ao longo do eixo x.

a) Represente os OA's através de diagramas de superfícies limites. Rotule os orbitais e os eixos cartesianos e indique os sinais das funções de onda.

b) Analisando as representações feitas dos OA's, classifique os OM's que vão resultar em ligantes, não-ligantes ou antiligantes. Indique ainda se são do tipo σ ou π.

c) Represente cada OML ou OMAL por um gráfico de *superfícies limites*. Rotule o OM e os eixos cartesianos e indique os sinais das funções de onda.

6.26. Para cada par abaixo, indique qual espécie possui a *maior* energia de ionização:

a) N, N_2; b) N, NO; c) NO, O; d) O, O_2;
e) N_2, N_2^+; f) N_2, N_2^-; g) O_2, O_2^-.

6.27. Escreva uma fórmula de Lewis para a molécula de oxigênio. Qual é a ordem de ligação? Quantos pares de elétrons não-ligantes estão presentes? Quantos elétrons desemparelhados? Compare esses resultados com aqueles fornecidos pela teoria dos orbitais moleculares.

6.28. Escreva as configurações eletrônicas das espécies NO^+, NO e NO^- e calcule suas ordens de ligação. Quais dessas espécies são paramagnéticas?

6.29. Faça desenhos de superfícies limites que ilustrem os OM's que resultam das seguintes superposições:

i) $2p_z + 3d_{z2}$, ao longo do eixo z;
ii) $1s + 2p_z$, ao longo do eixo z;
iii) $3d_{x2-y2} + 3d_{x2-y2}$, ao longo do eixo x.

6.30. Discuta as tendências observadas nas energias e comprimentos de ligação relacionados na seguinte tabela:

espécie	NO^+	NO	NO^-
E/(kJ mol^{-1})	1047	626,9	487,8
d/pm	106,3	115,1	125,8

6.31. Resultados experimentais indicam que a molécula N_2 é diamagnética. Seria essa informação suficiente para que se decida a respeito das energias relativas dos OM's σ_3 e π_1,π_2 nessa molécula?

6.32. Considere as moléculas BrF_3 e BrF_5.

a) Determine suas geometrias e as hibridações compatíveis. Escreva suas fórmulas de Lewis e indique qual é a OL entre o átomo central e cada átomo de flúor coordenado.

b) Utilize agora a TOM e o modelo de 3 centros para descrever as ligações nas partes lineares ou aproximadamente lineares dessas

moléculas. Qual é a OL entre o átomo central e cada átomo de flúor nessas ligações? Comente os resultados obtidos.

6.33. Considere a tabela abaixo, que relaciona algumas espécies e seus comprimentos de ligação oxigênio-oxigênio:

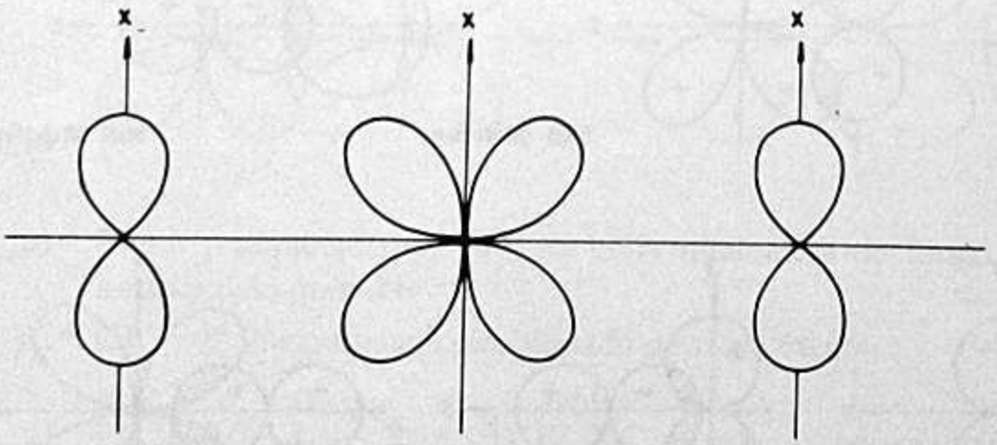
espécie	O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}
d/pm	112	121	126	149

a) Explique por que os comprimentos de ligação aumentam da esquerda para a direita.

b) Qual espécie tem a menor energia de ionização? Qual tem a maior? Explique sua resposta.

6.34. Considere a fig. 6.14. Verifique que a notação e os desenhos, de fato, são compatíveis com o que estudamos a respeito das seguintes características: fusão dos lobos dos OA's, densidade eletrônica na região internuclear, número e posição dos planos nodais, sinais das funções de onda, simetria em relação ao eixo internuclear e a notação σ, π e *.

6.35. Considere a superposição simultânea dos OA's ilustrados na figura abaixo.



a) Rotule os OA's e coloque os sinais das funções de onda.

b) Quais são as combinações lineares que levam, respectivamente, à formação de um OML e de um OMAL?

c) Ilustre, através de gráficos de superfícies limites, os OM's mencionados no item anterior. Quantos planos nodais há em cada um deles?

d) Considerando que o OA central possua energia ligeiramente menor do que a dos outros dois, faça um diagrama de *níveis de energia* ilustrando a formação de *todos* os OM's. Rotule convenientemente todos os OA's e todos os OM's (σ, π, ligante, não-ligante, antiligante).

e) Se esse sistema possuir 3 elétrons, qual será a ordem de ligação entre o átomo central e *cada* átomo adjacente?

f) Se ele possuísse 5 elétrons, o *comprimento* de ligação seria maior ou menor? Justifique.

6.36. Ordene as espécies N, O, N_2 e NO segundo os valores *crescentes* de suas energias de ionização.

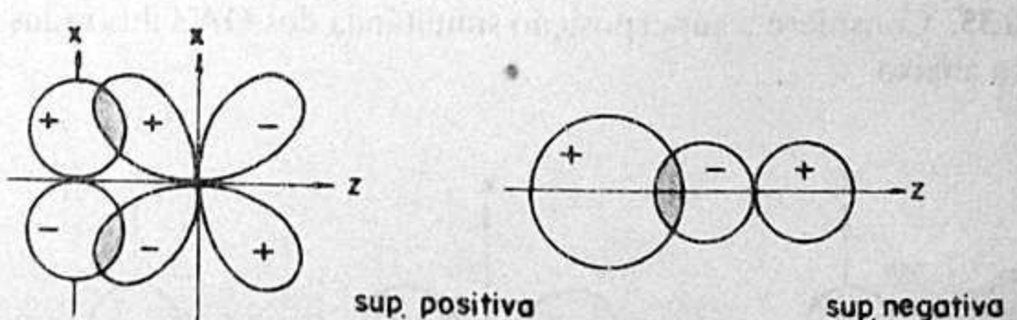
6.14. Respostas aos exercícios

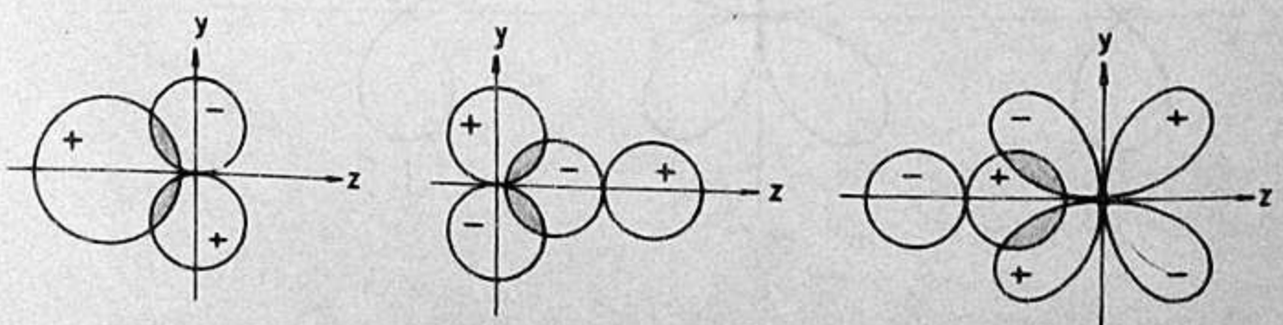
6.1. Veja a fig. 4.11.

6.2. a) Respectivamente, $2p_x$, $2p_x$, $2p_z$, $-2p_z$, $-3d_{xz}$, $3d_{xz}$, $2p_z$, $2p_z$, $-3d_{yz}$, $-3d_{yz}$, $2p_y$ e $-2p_y$.

b) Respectivamente, positiva, positiva, positiva, negativa, negativa e negativa.

c)





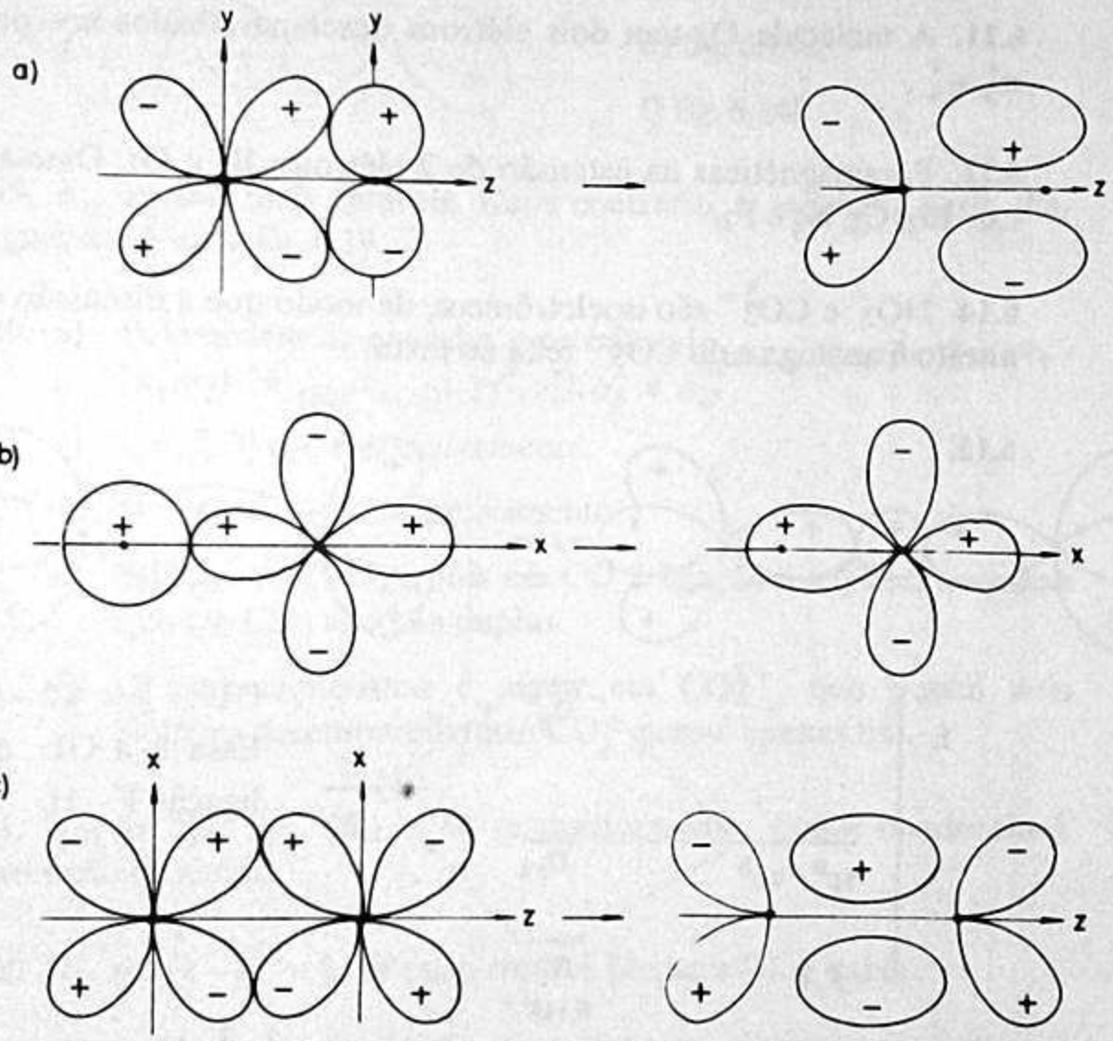
6.3 Todas as 3 superposições são nulas.

6.4. a) **a** (0 e 0); **c** (2 e 2); **e** (1 e 1); **g** (1 e 1).
Conclusão: a soma do nº de planos nodais dos OA's é igual ao nº de planos nodais dos OM's.

b) **b** (0 e 1); **d** (2 e 3); **f** (1 e 2); **h** (1 e 2).
Conclusão: surge, nos OMAL's, *um* novo plano nodal.

c) Uma região em que a densidade eletrônica é igual a zero. O plano nodal perpendicular ao eixo internuclear é o *novo* plano nodal que surgiu da superposição negativa. Houve diminuição da densidade eletrônica nessa região.

6.5.



6.6. a) É um parâmetro que dá uma idéia qualitativa da força de uma ligação química.

b) OL = $\frac{1}{2}$. Portanto, sua estabilidade deve ser menor.

6.7. a) 1, 0, 1, 2, 3, 2, e 1, respectivamente.

b) $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $1\frac{1}{2}$, $2\frac{1}{2}$, $2\frac{1}{2}$, e $1\frac{1}{2}$, respectivamente.

c) $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $1\frac{1}{2}$, $2\frac{1}{2}$, $2\frac{1}{2}$, $1\frac{1}{2}$, e $\frac{1}{2}$, respectivamente.

6.8. Essas espécies isoeletrônicas têm OL = 1½. 2 ½

6.9. OA e OM's menos estáveis: $2p$ e π_3^*, π_4^* do oxigênio.
$EI(N_2) \approx 1500\ kJ\ mol^{-1}$.
$EI(NO) < EI(N_2)$, pois $EI(NO) \approx 900\ kJ\ mol^{-1}$.

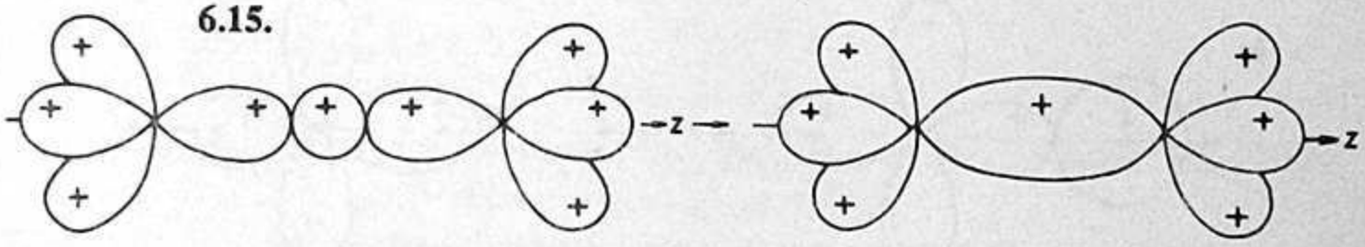
6.10. Deve diminuir, pois de NO para NO^+ aumentam tanto a carga positiva (de zero para +1) quanto a OL (de $2\frac{1}{2}$ para 3). De fato, o valor experimental é de 106,3 pm.

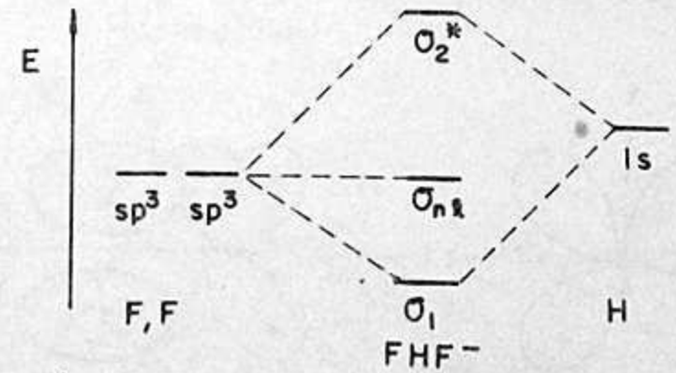
6.11. A molécula O_2 tem dois elétrons desemparelhados nos orbitais π_3^*, π_4^*.

6.12. Paramagnéticas na extensão de 2 elétrons: B_2 e O_2. Diamagnéticas: Li_2, C_2, N_2 e F_2.

6.14. NO_3^- e CO_3^{2-} são isoeletrônicos, de modo que a discussão do íon nitrato é análoga à do CO_3^{2-} feita no texto.

6.15.





OL = ½ × ½(2−0) = ½. Essa é a OL de *cada* ligação F−H.

6.16. a) XeF_4: quadrática plana, hibridação d^2sp^3, OL = 1.
SF_4 : tetraedro distorcido, hibridação dsp^3, OL = 1.

b) A discussão e as conclusões são análogas às feitas para XeF_2. Vale a pena notar que XeF_4 tem dois conjuntos lineares F−Xe−F.

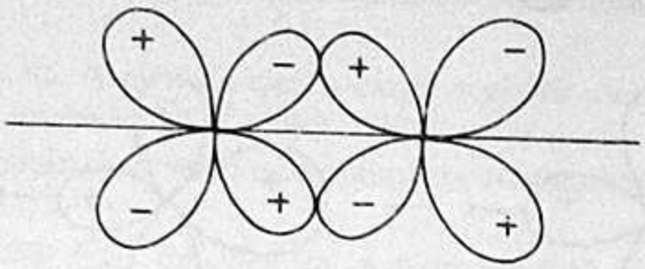
6.17. a) Análogo à fig. 6.14e.

b) Análogo ao exercício 6.5a.

c) Análogo ao exercício 6.5c.

6.18. a) $2p_x + 2p_x = \sigma$; b) $2p_z - 2p_z = \sigma$;
c) $-3d_{xz} + 3d_{xz} = \pi$; d) $2p_z + 2p_z = \sigma^*$;
e) $-3d_{yz} - 3d_{yz} = \pi^*$; f) $2p_y - 2p_y = \pi^*$.

OMAL resultante da superposição do item e:



Demais OM's análogos a:

a) fig. 6.14e;

b) fig. 6.14c;

c) exercício 6.5c;

d) fig. 6.14d;

f) fig. 6.14f.

6.19. π_1, π_2 são mais estáveis. Caso contrário, a molécula seria diamagnética. Veja a fig. 6.19.

6.20. a) Pela ordem de energias crescentes: $[\sigma_{1(nl)}, \sigma_{2(nl)}]$, σ_3, σ_4, $[\pi_1,\pi_2]$, $[\pi_{3(nl)},\pi_{4(nl)}]$, $[\pi_5^*,\pi_6^*]$, σ_5^* e σ_6^*.

c) 2, 4, 2, $3\frac{1}{2}$ e 4, respectivamente.

d) $>$, $\approx$, $<$ e $<$, respectivamente.

e) $d(CO) < d(CO_2)$, pois em CO a ligação é tríplice, ao passo que em CO_2 elas são duplas.

f) O paramagnetismo é maior em CO_2^{2+}, que possui dois elétrons desemparelhados; CO_2^+ possui apenas um.

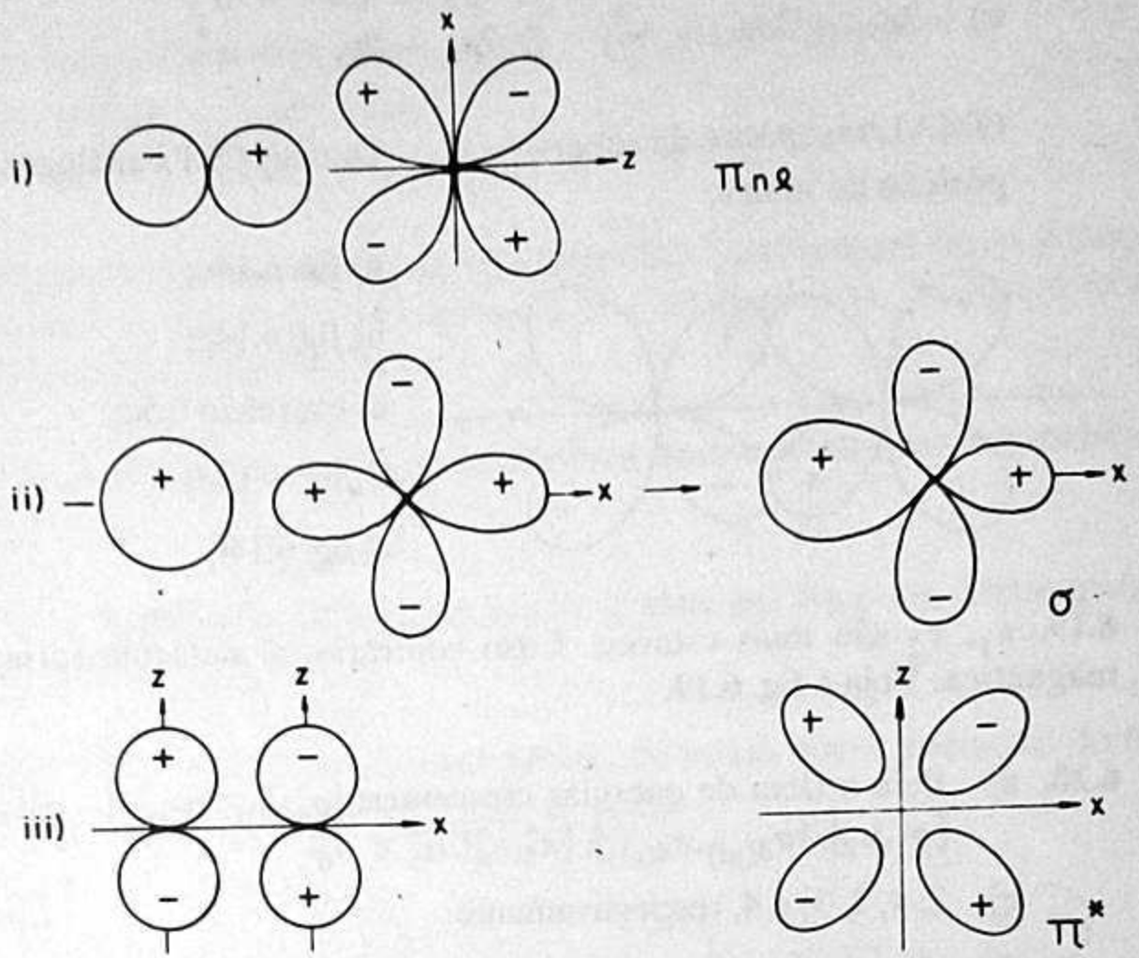
6.21. $2p_x$, $1s$, $2p_x$, $2p_y$, $3d_{xz}$ e $1s$, respectivamente. Todos obedecem à convenção de sinais.

6.22. $OL = \frac{1}{2}(2-1) = \frac{1}{2}$. Pouco estável, já que a OL é baixa.

6.23. O diagrama é semelhante ao da molécula F_2, fig. 6.17.
$OL = \frac{1}{2}(8-4) = 2$. A molécula é paramagnética na extensão de dois elétrons.

6.24. σ: $2s + 2s$ e $2s - 2p_x$; $2p_x - 2p_x$.
σ^*: $2s - 2s$ e $2s + 2p_x$; $2p_x + 2p_x$.
π: $2p_y + 2p_y$; $2p_z + 2p_z$.
π^*: $2p_y - 2p_y$; $2p_z - 2p_z$.

6.25.



6.26. N_2, N, O, O, N_2^+, N_2 e O_2, respectivamente.

6.27. Pela descrição da TOM, a molécula de oxigênio tem 4 pares de elétrons ligantes, 1 par de antiligantes e 2 elétrons desemparelhados também antiligantes, do que resulta OL = 2 e um paramagnetismo na extensão de 2 elétrons. A fórmula de Lewis mais óbvia é $\dot{\underset{\cdot\cdot}{O}} = \underset{\cdot\cdot}{\dot{O}}$, com 4 pares de elétrons não-ligantes. A OL é igual a 2, mas, em desacordo com a observação experimental, a molécula seria diamagnética, já que todos os seus elétrons estão emparelhados.

6.28. NO^+: $KK\,(\sigma_1)^2\,(\sigma_2^*)^2\,(\pi_1)^2\,(\pi_2)^2\,(\sigma_3)^2$

NO: $KK\,(\sigma_1)^2\,(\sigma_2^*)^2\,(\pi_1)^2\,(\pi_2)^2\,(\sigma_3)^2\,(\pi_3^*)^1$

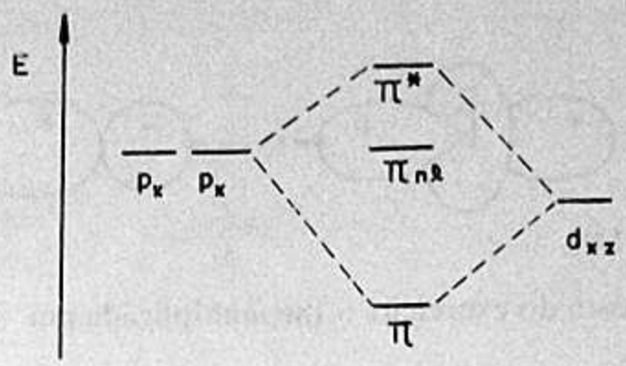
NO^-: $KK\,(\sigma_1)^2\,(\sigma_2^*)^2\,(\pi_1)^2\,(\pi_2)^2\,(\sigma_3)^2\,(\pi_3^*)^1\,(\pi_4^*)^1$

NO^+: OL = $\frac{1}{2}(8-2) = 3$; espécie diamagnética.

NO: OL = $\frac{1}{2}(8-3) = 2\frac{1}{2}$; espécie paramagnética na extensão de 1 elétron.

NO^-: OL = $\frac{1}{2}(8-4) = 2$; espécie paramagnética na extensão de 2 elétrons.

d)



e) OL = $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2}(2-0) = \frac{1}{2}$. Note que está sendo solicitada a ordem de ligação entre o átomo central e *cada* átomo adjacente.

f) Maior, uma vez que a OL passaria a $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2}(2-1) = \frac{1}{4}$.

6.36. NO < O < N < N_2 : consulte o diagrama da fig. 6.20.

7

INTRODUÇÃO AO ESTUDO DOS COMPLEXOS DOS METAIS DE TRANSIÇÃO

Os metais de transição têm muitos compostos que apresentam propriedades só raramente encontradas nos compostos dos elementos representativos: por exemplo, cores variadas, paramagnetismo freqüente, tamanhos anômalos dos íons, vários números de oxidação dos metais. Essas propriedades peculiares dos metais de transição decorrem da existência de um subnível *d* parcialmente preenchido na camada de valência desses elementos.

Talvez mais de dois terços dos artigos científicos atualmente publicados, na área de Química Inorgânica, tratem de complexos dos metais de transição. Além da curiosidade natural que esses compostos há muito despertam, haveria outras razões que justificassem o tempo e esforço enormes que os químicos lhes dedicam?

Sim, sem dúvida! Os complexos dos metais de transição são de muita importância em todas as áreas da química e desempenham papéis de extrema relevância em campos que vão desde a biologia e a medicina até a agricultura e a metalurgia. Por exemplo, esses compostos estão envolvidos no transporte de oxigênio pelo sangue, na fotossíntese, em catálise biológica e industrial, no tratamento de várias condições patológicas, no seqüestro industrial de íons metálicos, em análise química e em inúmeras outras situações. Apresentaremos exemplos específicos nos pontos oportunos, mais adiante, neste Capítulo.

7.1 O que, afinal, é um composto complexo?

Não é possível dar uma definição exata do que seja *composto complexo* (ou *complexo de coordenação* ou *composto de coordenação*). Podemos, entretanto, dizer que ele apresenta uma *espécie central* ligada a íons ou moléculas, que são denominados *ligantes*. A espécie central pode ser um cátion, um ânion ou um átomo neutro, como exemplificado na Tab. 7.1. Diversas figuras representando complexos serão encontradas nas páginas seguintes.

Como o próprio nome deste Capítulo indica, nossa atenção estará voltada para complexos dos *metais de transição*. Ocasionalmente, porém, nos referiremos a complexos de metais típicos e de não-metais.

Tabela 7.1. Alguns exemplos de compostos complexos.

complexo	espécie central	ligantes
$[AuCl_2]^-$	Au(I)	dois íons cloreto
$[BF_4]^-$	B(III)	quatro íons fluoreto
$[Cr(CO)_6]$	Cr(0)	seis moléculas de monóxido de carbono
$[V(CO)_6]^{-1}$	V(−I)	seis moléculas de monóxido de carbono
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	Co(III)	seis moléculas de amônia
$[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$	Cr(III)	três íons oxalato

Exercício 7.1

Determine o número de oxidação da espécie central em cada um dos seguintes complexos: $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, $[HgCl_4]^{2-}$, $[PF_6]^-$, $[Ag(CN)_2]^-$, $[Cr(CO)_5]^{2+}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ e $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$.

O estudo de estereoisômeros, cujos princípios descreveremos na Seção 7.3, desempenhou um papel extremamente importante no desenvolvimento da Química de Coordenação. Foi graças a ele que, aos 26 anos, Alfred Werner, um químico suíço, propôs conceitos então revolucionários sobre as estruturas dos compostos complexos.

A proposição fundamental de Werner, feita em 1893 — antes, portanto, da descoberta do elétron — foi a de que os metais têm uma *valência primária* — que hoje identificamos ao seu *número de oxidação* — e uma *valência secundária* — que corresponde ao nosso *número de coorde-*

nação. Assim, no complexo $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$, a valência primária do cobalto é 3 (número de oxidação = 3+) e a secundária é 6 (NC = 6).

Não obstante essas idéias terem explicado muitos fatos experimentais, elas não foram prontamente aceitas. Eventualmente, entretanto, se impuseram e, em 1913, Werner foi o primeiro químico inorgânico a receber o prêmio Nobel.

Exercício 7.2

Determine a "valência primária" e a "valência secundária" do íon metálico nos seguintes complexos estudados por Werner: $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$, $[Pt(NH_3)Cl_5]^-$ e $[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$.

Na próxima Seção, analisaremos os *ligantes* sob o ponto de vista de sua *estrutura*, ou seja, de acordo com o número de conexões que eles fazem à espécie central. Prosseguiremos, nas Seções seguintes, com os aspectos mais importantes da *estereoquímica dos complexos* e, completando o Capítulo, veremos as regras para sua *notação e nomenclatura*. O Cap. 8 será dedicado à *ligação química* nos compostos de coordenação.

7.2 Ligantes: classificação estrutural

Se bem que haja diversas formas para classificar os ligantes, a que nos interessa no momento é a classificação estrutural, em que o critério é o número de ligações à espécie central. Essas ligações podem ser feitas por um ou mais átomos.

Se a ligação for feita através de apenas *um* átomo, o ligante é denominado *monodentado*. Se for por *dois* átomos, o ligante é *bidentado* e assim sucessivamente. O átomo através do qual uma ligação se faz é o *átomo doador*.

A Tab. 7.2 apresenta alguns ligantes comuns. As regras para a nomenclatura de ligantes e compostos de coordenação serão vistas na Seção 7.4.

A formação de um complexo pode ser vista, em muitos casos, como uma reação ácido/base de Lewis, em que os ligantes são *doadores* de pares de elétrons e a espécie central é a *receptora*. Nessa perspectiva, os ligantes são *bases* de Lewis e a espécie central é um *ácido* de Lewis.

Assim, na reação

$$Cr^{3+} + 6\,H_2O \rightarrow [Cr(H_2O)_6]^{3+},$$

cada molécula de água – a base – doa um par de elétrons para o íon Cr^{3+} – o ácido de Lewis.

O número total de *átomos doadores* ligados à espécie central é o seu *número de coordenação* (NC). Nos complexos da Tab. 7.1, o NC do ouro é 2, o do boro é 4 e os números de coordenação do cromo, vanádio e cobalto são todos iguais a 6. Na chamada química de coordenação clássica, cada átomo doador é capaz de doar *um par* de elétrons, resultando que o NC é também igual ao *número de pares de elétrons* doados.

Exercício 7.3

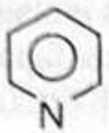
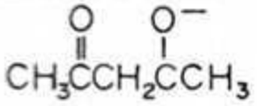
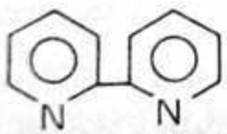
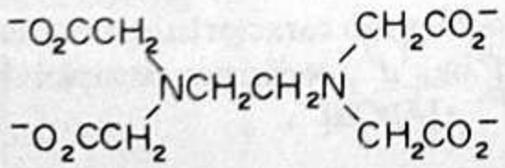
Determine o número de oxidação e o NC da espécie metálica nos seguintes complexos: $[PtCl_4]^{2-}$, $[Au(CN)_2]^-$, $[Cr(ox)_3]^{3-}$, $[Al(OH)_4]^-$, $[CoBr(PO_3)_3]$ e $[Co(dipy)_2Cl_2]$.

Exercício 7.4

Utilize as informações dadas abaixo para escrever as fórmulas das espécies complexas. Não se esqueça das cargas!

espécie metálica	NC	ligantes
Cr(III)	6	$4\,H_2O$, $x\,Cl^-$
V(−I)	6	x CO
Zn(II)	4	x NH_3
Os(IV)	8	$4\,Cl^-$, $x\,CN^-$
Co(III)	6	$2\,Cl^-$, x en
Fe(0)	5	x CO
Co(II)	6	acac, 2 py, $x\,Cl^-$
Cu(I)	2	$x\,Cl^-$

Tabela 7.2. Alguns ligantes comuns.

nome da espécie	fórmula	átomo(s) doador(es)	abreviação	classificação
água	H_2O	O	–	monodentado
amônia	NH_3	N	–	monodentado
íon cloreto	Cl^-	Cl	–	monodentado
monóxido de carbono	CO	C	–	monodentado
íon cianeto	CN^-	C(*)	–	monodentado
trifenilfosfina	$P(C_6H_6)_3$	P	$P\emptyset_3$ ou PPh_3	monodentado
piridina		N	py	monodentado
íon carbonato	CO_3^{2-}	O(2 átomos)	–	bidentado
íon oxalato	$C_2O_4^{2-}$	O(2 átomos)	ox	bidentado
etilenodiamina	$H_2N-CH_2CH_2-NH_2$	N(2 átomos)	en	bidentado
íon acetilacetonato		O (2 átomos)	acac	bidentado
2-2'-dipiridina		N(2 átomos)	dipy	bidentado
dietilenotriamina	$NH(CH_2CH_2NH_2)_2$	N(3 átomos)	dien	tridentado
íon etilenodiaminotetraacetato		N(2 átomos) O(4 átomos)	$edta^{4-}$	hexadentado

(*) Como veremos mais adiante, pode também haver doação através do N quando o íon cianeto está em ponte entre íons metálicos.

7.3 Estereoquímica dos complexos dos metais de transição

A estereoquímica dos complexos dos metais de transição é bastante rica. Considerando, entretanto, o caráter introdutório de nosso estudo, apresentaremos aqui apenas alguns aspectos fundamentais.

a) Números de coordenação e geometrias mais comuns

Se bem que haja complexos típicos com números de coordenação que variam de 2 a 12, os números de coordenação 4, 5 e 6 são os mais comuns. Começaremos, entretanto, com os compostos de NC = 2.

Número de coordenação 2

Os complexos com NC = 2 são *lineares* e praticamente se restringem aos cátions Cu^+, Ag^+, Au^+ e Hg^{2+}, todos de configuração d^{10}. Alguns exemplos são $[CuCl_2]^-$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[AuCl_2]^-$ e $HgCl_2$.

Número de coordenação 4

Os complexos com NC = 4 podem ser *tetraédricos* ou *quadráticos*. Os primeiros geralmente ocorrem com os metais representativos e com metais de transição que *não* possuam as configurações d^8 ou s^1d^7. Por exemplo, $[BF_4]^-$, $[AlCl_4]^-$, $[Li(H_2O)_4]^+$, $[Ni(CO)_4]$ e $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ (fig. 7.1).

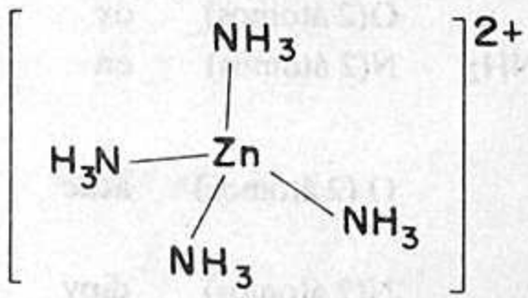


Fig. 7.1. Coordenação tetraédrica: $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$.

Os complexos *quadráticos* são característicos dos metais de transição com configurações d^8 ou s^1d^7, como, por exemplo, $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ir(CO)Cl(P\text{Ø}_3)_2]$, $[PdCl_4]^{2-}$ e $[AuCl_4]^-$.

Exercício 7.5

Entre as espécies relacionadas a seguir, indique quais são quadradas e quais são tetraédricas: $[Pt(P\text{Ø}_3)_4]^{2+}$, $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$, $[FeCl_4]^-$, $[HgCl_4]^{2-}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Co(CO)_4]^-$, MnO_4^-, $[CoCl_4]^{2-}$ e $[PtCl_2(NH_3)_2]$.

Número de coordenação 5

O número de coordenação 5 envolve complexos cujas geometrias limites são a piramidal quadrática e a bipiramidal trigonal (fig. 7.2). A diferença de energia entre essas formas não é grande. Uma pirâmide de base

quadrada pode resultar da deformação de uma bipirâmide trigonal (ou vice-versa). Na série $[CdCl_5]^{3-}$, $P(C_6H_5)_5$, $Sb(C_6H_5)_5$ e $[Ni(CN)_5]^{3-}$, as geometrias variam desde a bipirâmide trigonal ideal, $[CdCl_5]^{3-}$, até a pirâmide quadrática quase perfeita, $[Ni(CN)_5]^{3-}$.

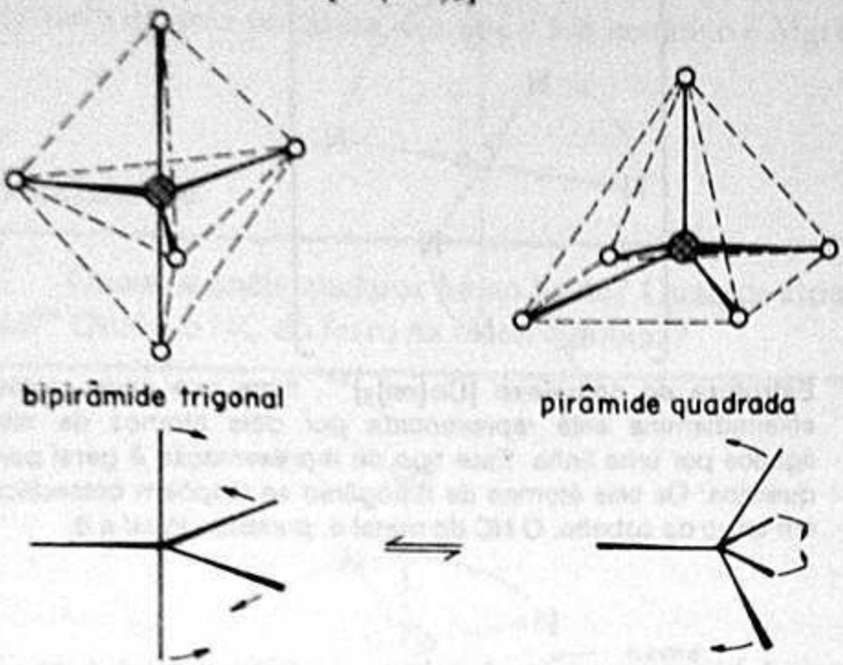


Figura 7.2. Pirâmide quadrática e bipirâmide trigonal e sua interconversão.

Número de coordenação 6

Os complexos com NC = 6 são os mais numerosos entre todos. Sua geometria é octaédrica, se bem que, freqüentemente, apresenta-se distorcida. Todos os compostos com NC = 6, a que fizemos referência neste Capítulo, são octaédricos (fig. 7.3).

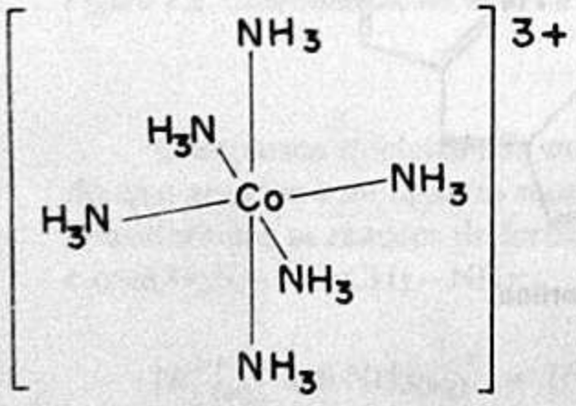


Figura 7.3. Coordenação octaédrica: $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

b) **Complexos quelatos e com ligantes em ponte**

A espécie central, quando complexada a um ligante bidentado ou

polidentado, forma um *anel*. Em $[Co(en)_3]^{3+}$, fig. 7.4, há 3 anéis de 5 átomos cada um. Os complexos que têm esses anéis são denominados *quelatos* e os ligantes polidentados em geral são chamados de *agentes quelantes*.

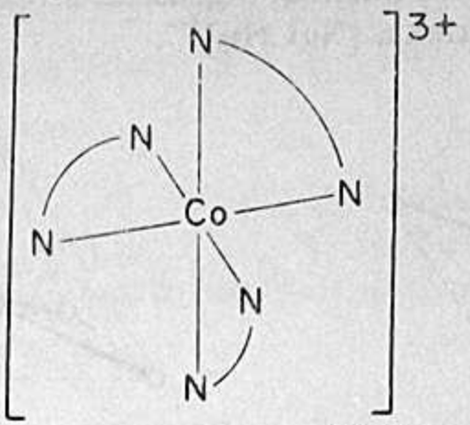


Figura 7.4. **Estrutura do complexo $[Co(en)_3]^{3+}$.** Note que cada molécula de etilenodiamina está representada por dois átomos de nitrogênio ligados por uma linha. Esse tipo de representação é geral para anéis quelatos. Os seis átomos de nitrogênio se dispõem octaedricamente em torno do cobalto. O NC do metal é, portanto, igual a 6.

A hemoglobina, responsável pelo transporte de oxigênio no sangue, é também uma espécie que contém anéis quelatos, em que o ligante polidentado é um derivado da molécula da porfina. Consideremos brevemente as estruturas dessa molécula e da hemoglobina.

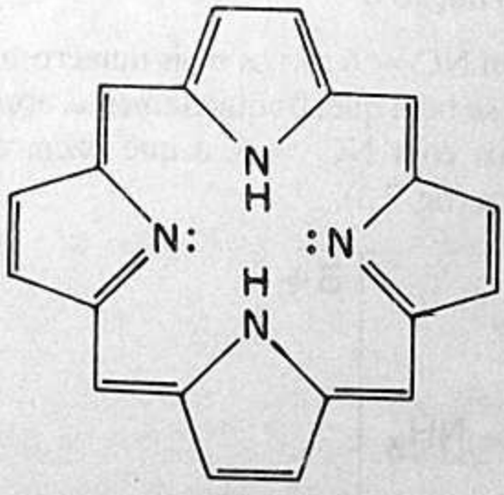


Figura 7.5. Estrutura da molécula da porfina.

A molécula da porfina (fig. 7.5) pode apresentar-se como um ligante *tetradentado* pela perda de dois prótons ligados aos átomos de nitrogênio. As porfirinas são derivadas da porfina pela substituição dos hidrogênios da periferia por grupos orgânicos. Elas formam complexos metálicos de enorme importância para os seres vivos. Um deles é o *heme*, em que a espécie metálica é o Fe(II). A hemoglobina contém 4 unidades

heme. A fig. 7.6 ilustra a coordenação do ferro na oxiemoglobina, mostrando uma das unidades heme, a molécula de oxigênio e uma proteína, que completa a coordenação octaédrica do metal.

A clorofila, essencial no processo da fotossíntese, é também um derivado de uma porfirina, em que o íon metálico é Mg(II).

Exercício 7.6

Quantos anéis quelatos há no heme? Quantos átomos há em cada anel? Qual é o NC do ferro na oxiemoglobina?

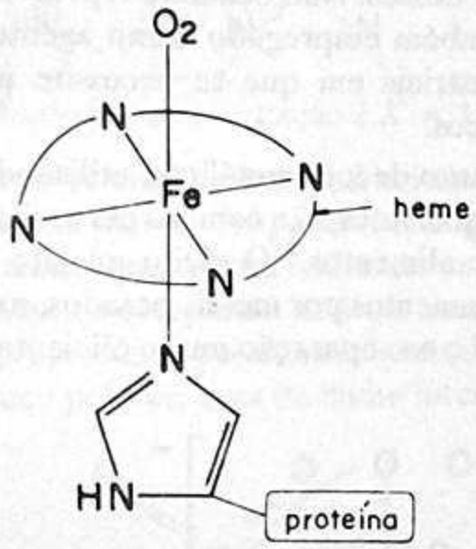


Figura 7.6. Coordenação do ferro na oxiemoglobina.

Complexos quelatos são mais estáveis com relação à dissociação do que aqueles com ligantes monodentados semelhantes. Por exemplo, consideremos as reações de formação dos complexos de Ni^{2+} com NH_3 e com $H_2N-CH_2CH_2-NH_2$:

$$Ni^{2+}_{(aq)} + 6\,NH_{3(aq)} = [Ni(NH_3)_6]^{2+}_{(aq)}; \quad K = 4 \times 10^8;$$
$$Ni^{2+}_{(aq)} + 3\,en_{(aq)} = [Ni(en)_3]^{2+}_{(aq)}; \quad K = 2 \times 10^{18}.$$

A constante de equilíbrio para a reação de formação do complexo com a etilenodiamina é quase 10^{10} maior do que para o complexo com a amônia! Isso significa que $[Ni(en)_3]^{2+}$ é mais estável com relação à dissociação. De outra forma, se considerarmos a reação

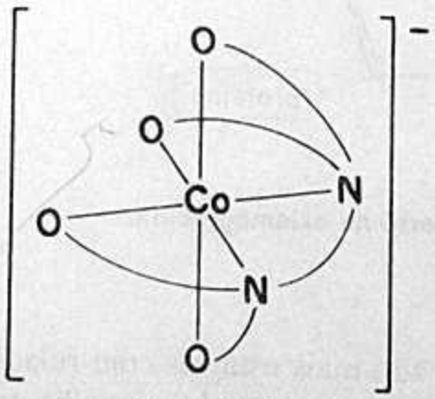
$$[Ni(NH_3)_6]^{2+}_{(aq)} + 3\,en_{(aq)} = [Ni(en)_3]^{2+}_{(aq)} + 6\,NH_{3(aq)};\quad K = 5 \times 10^9$$

pode-se dizer que o agente quelante *compete* pelo íon metálico de modo mais eficiente do que o ligante monodentado.

Esse fenômeno, conhecido como *efeito quelato*, tem aplicações muito importantes. Por exemplo, na medicina, o tratamento da doença de Wilson – acúmulo de cobre nos olhos e no cérebro – tem sido feito com êxito notável através de um agente quelante. Para que se possa formar o quelato, mais estável, rompem-se as ligações do cobre com as proteínas do organismo, o que vai permitir sua eliminação através da urina.

Um outro exemplo envolve o íon etilenodiaminotetraacetato, $edta^{4-}$ (Tab. 7.2), um ligante *hexadentado* que, formando complexos estáveis com a maioria dos íons metálicos (fig. 7.7), é utilizado em análise química na titulação desses. Não obstante o preço relativamente alto desse ligante, ele é também empregado como agente complexante em muitos processos industriais em que se necessite minimizar a interferência de íons metálicos.

Reações de *seqüestro* de íons metálicos, utilizando não só o $edta^{4-}$ quanto outros agentes quelantes, são comuns em muitas indústrias, entre as quais a têxtil e a de alimentos.[1] O efeito quelato é ainda usado no tratamento de envenenamentos por metais pesados, na metalurgia extrativa do cobre e do boro e na separação muito eficiente dos terras-raras.



Co(edta)

Figura 7.7. Estrutura do complexo $[Co(edta)]^-$.

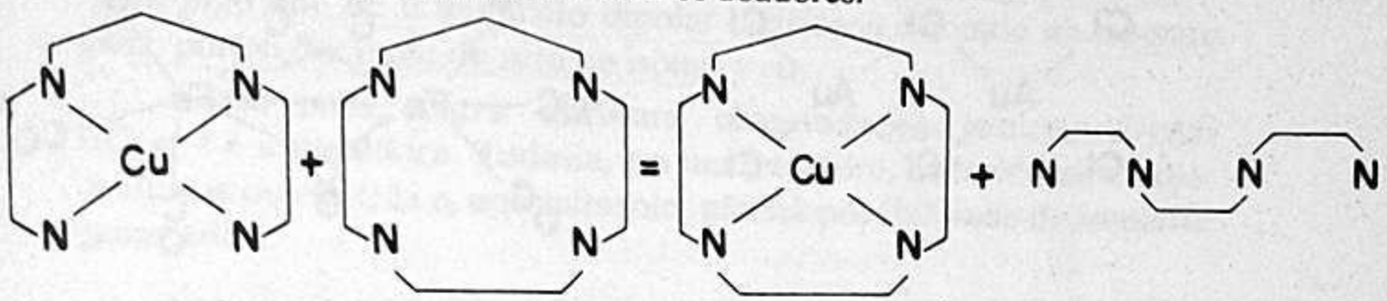
Exercício 7.7

Polifosfatos são agentes quelantes razoavelmente baratos. Discuta sua utilização como aditivos em sabões e detergentes.

1. Como preservativos em alimentos, agentes quelantes complexam íons metálicos capazes de catalisar reações de oxidação.

Com relação ao exercício anterior, vale a pena mencionar que os polifosfatos podem ser danosos para o meio-ambiente, na medida em que são nutrientes para as plantas. Assim, rios e lagos que recebem grande quantidade de efluentes urbanos tendem a apresentar o problema de eutroficação, ou seja, uma fertilização excessiva, que leva ao desenvolvimento anormal de algas e de plantas superiores.[2]

O *efeito macrocíclico*, semelhante ao efeito quelato, também envolve ligantes polidentados. Nesse caso, verifica-se que um ligante macrocíclico forma complexos mais estáveis do que um polidentado semelhante de cadeia aberta, com o mesmo número de átomos doadores:



A constante de equilíbrio para essa reação é $K = 1{,}6 \times 10^5$.

Os átomos doadores nos ligantes macrocíclicos formam anéis planos ou aproximadamente planos. As porfirinas enquadram-se nessa categoria, do mesmo modo que os chamados *éteres de coroa*, poliéteres cíclicos capazes de formar complexos estáveis com os metais alcalinos. Um dos usos dessa propriedade pouco usual é na dissolução desses metais em solventes pouco polares, área de muito interesse em catálise.

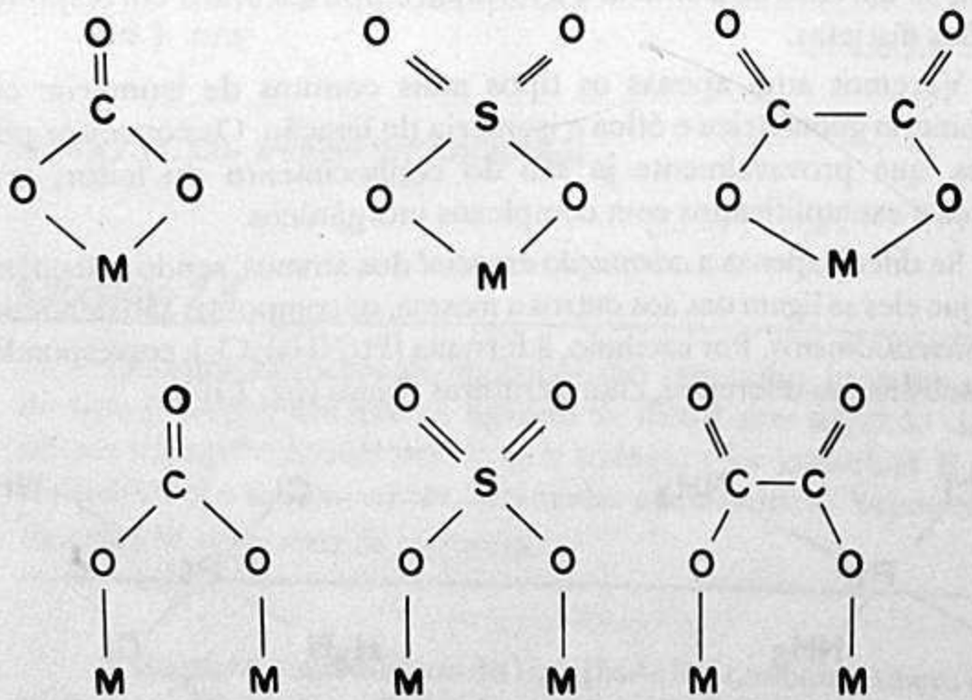


Figura 7.8. **Oxoânions carbonato, sulfato e oxalato (a) formando quelatos, (b) formando pontes.** *M* é uma espécie metálica.

2. Voltaremos a esse assunto, com mais detalhes, nas Seções 9.6 e 9.9.

Oxoânions como CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$ e muitos outros podem funcionar como ligantes monodentados ou podem formar quelatos (fig. 7.8a). Entretanto, esses mesmos ânions, ainda como ligantes bidentados, podem também formar *pontes* entre duas outras espécies (fig. 7.8b).

Mesmo ligantes *monodentados* podem funcionar como pontes. Na fig. 7.9 estão ilustrados os compostos $[Au_2Cl_6]$ e $[Fe_2(CO)_9]$. Pode-se observar que tanto o cloreto quanto o monóxido de carbono, além de ocuparem posições *em ponte*, apresentam-se também em posições *terminais*.[3]

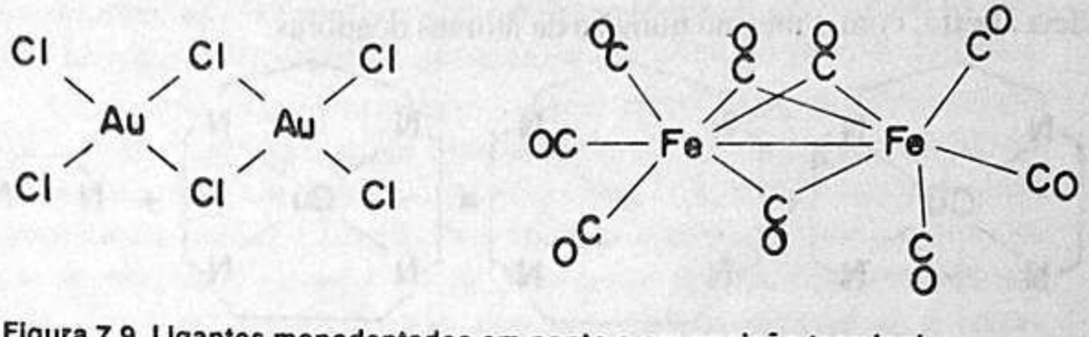


Figura 7.9. Ligantes monodentados em ponte e em posição terminal.

c) Isomeria

Duas ou mais espécies com a mesma fórmula empírica podem apresentar propriedades físicas e químicas diferentes. Quando isso ocorre, tem-se um caso de *isomeria* e a fórmula empírica única corresponde a espécies distintas.

Veremos aqui apenas os tipos mais comuns de isomeria: estereoisomeria geométrica e ótica e isomeria de ligação. Os conceitos pertinentes, que provavelmente já são do conhecimento do leitor, serão revistos e exemplificados com complexos inorgânicos.

Se diferir apenas a *orientação espacial* dos átomos, sendo a seqüência com que eles se ligam uns aos outros a mesma, os compostos são denominados *estereoisômeros*. Por exemplo, à fórmula $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, correspondem duas substâncias diferentes, com estruturas planas (fig. 7.10).

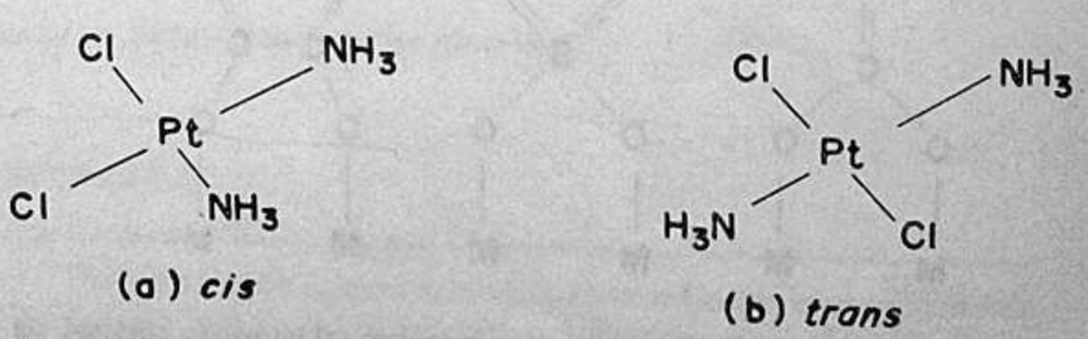


Figura 7.10. Cis- e trans- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

3. No complexo do ferro, há uma ligação metal-metal, ausente no complexo do ouro.

A estereoisomeria pode ser dividida em *isomeria geométrica* e *isomeria ótica*. Os complexos de fórmula $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (fig. 7.10) constituem um par de *isômeros geométricos* do tipo *cis/trans*. A existência desse par de isômeros levou Werner, em 1893, a sugerir a estrutura *quadrada* para esses compostos. O isômero *cis* é aquele em que os ligantes *idênticos* (fig. 7.10a) ou *únicos* (fig. 7.11a) ocupam posições *adjacentes*; no *trans*, suas posições são *opostas* (figs. 7.10b e 7.11b).

No caso de ligantes idênticos e moléculas neutras, como nos exemplos da fig. 7.10, os complexos podem, em geral, ser distinguidos e separados pelo fato de o momento dipolar elétrico μ ser nulo no isômero *trans*, porém diferente de zero no isômero *cis*.

Como vimos, outra estrutura observada em compostos com NC = 4 é a *tetraédrica*. Todavia, em um tetraedro, cada vértice é adjacente aos outros três e, normalmente, não há possibilidade de isomeria geométrica.

Figura 7.11. Cis- e trans- $[Ir(CO)Cl(P\text{Ø}_3)_2]$.

Exercício 7.8

Quantos isômeros geométricos são esperados para um complexo do tipo $[MA_2B]$, em que os ligantes se distribuem segundo os vértices de um triângulo equilátero? E se o triângulo for isósceles? E se o tipo for $[MA_2B_2]$ e as geometrias, retangular e tetraédrica? Suponha, em cada caso, M no centro da estrutura.

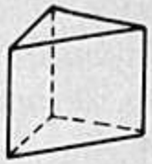
Complexos octaédricos do tipo $[MA_2B_4]$ também exibem isomeria *cis/trans*. Werner, estudando compostos de fórmula empírica $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$, somente conseguiu isolar *dois* isômeros, um verde e um violeta, o que é compatível com a geometria octaédrica,[4] que ele pioneiramente propôs (fig. 7.12).

equil não apresenta isomeria (1)
Modelo 2

4. O fato de ele só ter conseguido isolar dois isômeros é uma evidência negativa, que não prova que a geometria é octaédrica. Por pequena que fosse, havia a possibilidade de outros isômeros não terem sido detetados por Werner.

Exercício 7.9

Além da geometria octaédrica proposta por Werner, outras possibilidades para NC = 6 seriam a geometria hexagonal plana e a prismática trigonal:



Quantos isômeros geométricos são possíveis, em cada caso, para compostos do tipo $[MA_2B_4]$?

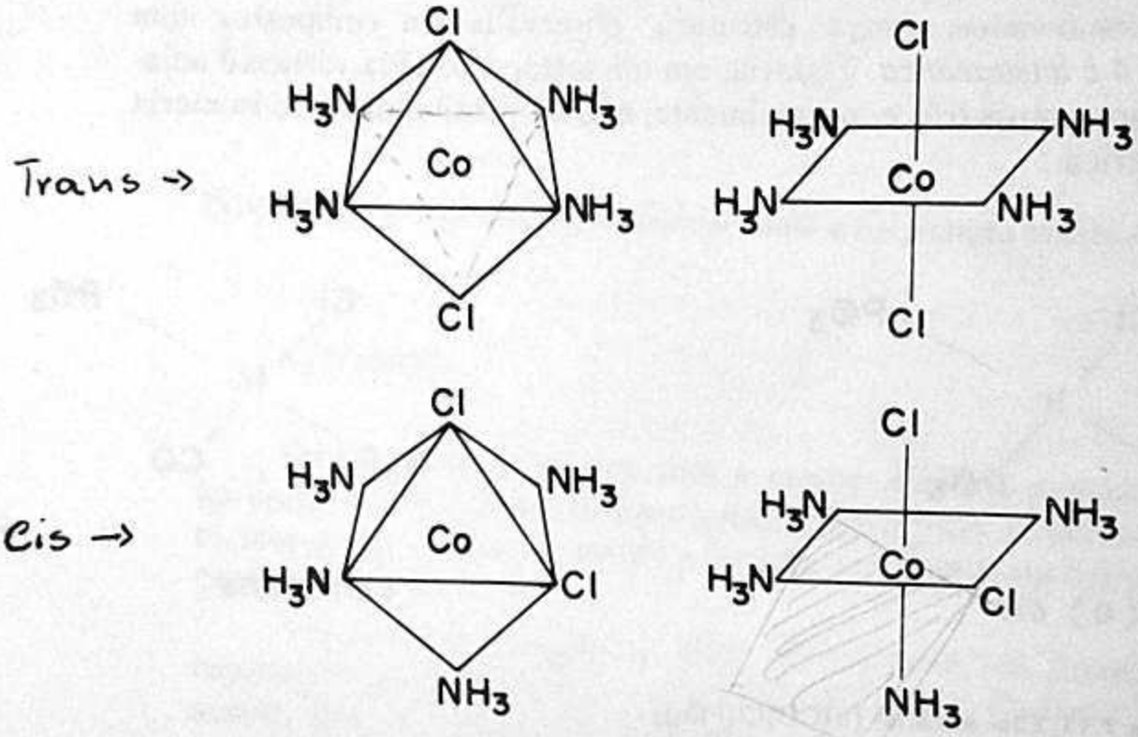


Figura 7.12. Cis- e trans-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$.

Compostos octaédricos do tipo $[MA_3B_3]$ podem ter os três ligantes idênticos em posição *cis* um em relação ao outro, de modo a ocupar uma *mesma face* do octaedro (fig. 7.13a). Diz-se, nesse caso, tratar-se de um isômero *facial* (*fac*). A outra possibilidade é o isômero *meridional* (*mer*), em que os ligantes idênticos definem um plano que corta o octaedro ao meio — um plano *meridional* (fig. 7.13b). Portanto, dois desses ligantes ocupam posições *trans* um em relação ao outro.[5]

A outra categoria de estereoisômeros é a dos *isômeros óticos*, em que as espécies são *dissimétricas*, ou seja, *não são superponíveis em suas imagens especulares*. A relação entre elas é semelhante à da mão esquerda frente à mão direita — não há rotação que possa fazer com que elas se superponham.

5. Para o estudo da estereoisomeria, é de todo conveniente o uso de modelos tridimensionais. Octaedros e tetraedros de papel podem ser feitos sem dificuldade seguindo-se as sugestões de Huheey (1983), p. A-83 e das referências ali citadas. Para maior variedade de modelos, sugerimos os artigos de Toma *et alii* publicados na revista *Química Nova* em 1982 e 1984.

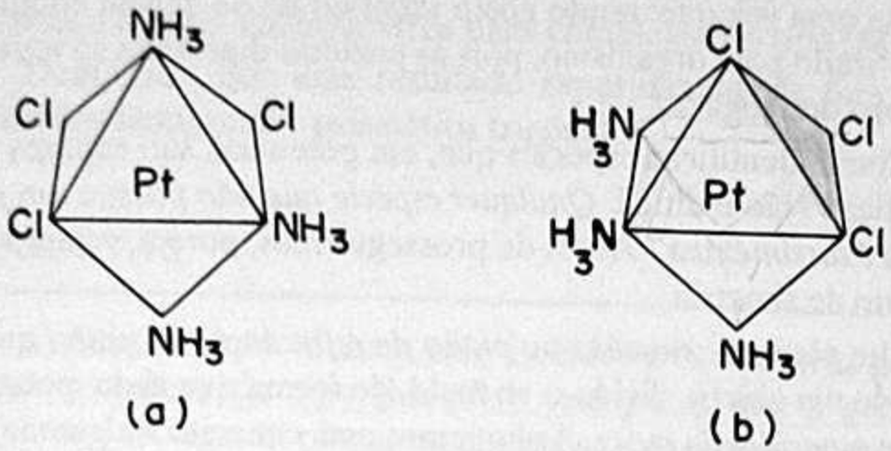


Figura 7.13. Fac- e mer-$[Pt(NH_3)_3Cl_3]^+$.

Como exemplo, citaremos os complexos de fórmula *cis*-$[CoNH_3Cl(en)_2]^{2+}$ (fig. 7.14) que, em 1911, nos laboratórios de Werner, foram *resolvidos* em seus isômeros — ou seja, cada um deles foi *isolado*.

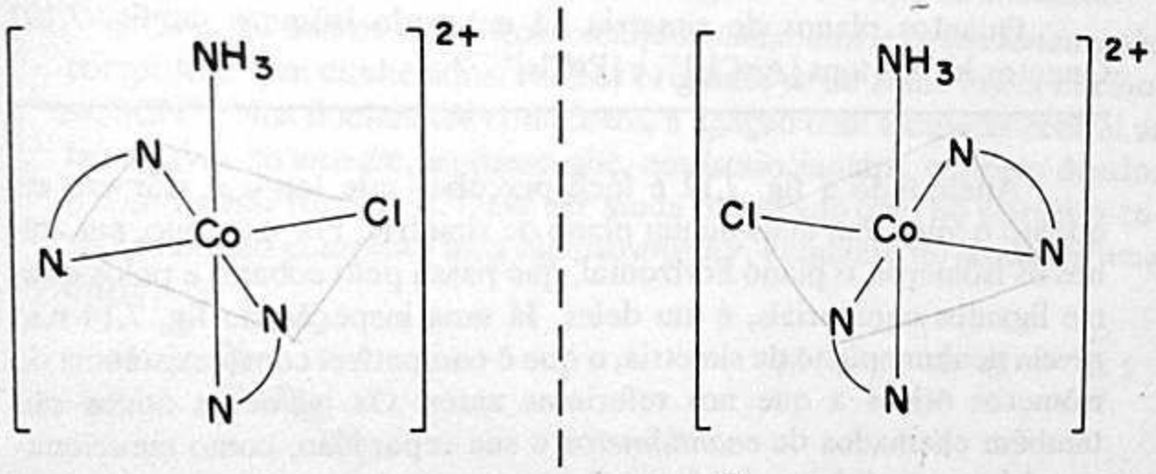


Figura 7.14. Isômeros óticos de cis-$[CoNH_3Cl(en)_2]^{2+}$.

As propriedades físicas dos isômeros óticos são as mesmas, exceto diante de *luz polarizada*. Se esse tipo de radiação, em que as vibrações ocorrem em um único plano, atravessar uma solução contendo *um* isômero ótico, ocorrerá uma rotação nesse plano, cujo sentido vai depender de *qual* isômero está presente. Diz-se, nesse caso, que a substância é *oticamente ativa*.

As propriedades químicas dos isômeros óticos são também as mesmas, exceto frente a reagentes que exibam atividade ótica. Em seres vivos, esse é um aspecto de muita importância, uma vez que as enzimas — catalisadores biológicos — bem como a maioria das substâncias sobre as quais elas atuam, são oticamente ativas.

Por exemplo, o açúcar-de-cana comum é o isômero *destrógiro* da sacarose. O isômero *levógiro* dessa substância tem despertado bastante

interesse uma vez que, tendo gosto idêntico ao do açúcar comum, *não* é metabolizado pelo organismo, pois as enzimas digestivas só atuam sobre o isômero destrógiro.

Como identificar espécies que, em potencial, são capazes de atividade ótica? Não é difícil. *Qualquer espécie que não possua um plano de simetria é dissimétrica.*[6] Antes de prosseguirmos, porém, vejamos o que é um plano de simetria.

Um *plano de simetria* ou *plano de reflexão* é um plano que, interceptando um objeto, divide-o ao meio, de forma que cada metade seja a *imagem especular* da outra. Apliquemos esse conceito a algumas moléculas e íons complexos.

Espécies *planas* não podem ser dissimétricas, pois seu próprio plano é um plano de simetria.

Exercício 7.10

Quantos planos de simetria há em cada isômero da fig. 7.10? Quantos há nos íons $[AgCl_2]^-$ e $[PtCl_4]^{2-}$?

Analisando a fig. 7.12 é fácil perceber que tanto o isômero *cis* quanto o *trans* têm mais de um plano de simetria. Por exemplo, em ambos os isômeros, o plano horizontal, que passa pelo cobalto e pelos quatro ligantes equatoriais, é um deles. Já uma inspeção da fig. 7.14 não revela nenhum plano de simetria, o que é compatível com a existência de isômeros óticos a que nos referimos antes. Os isômeros óticos são também chamados de *enantiômeros* e sua separação, como mencionamos há pouco, é denominada *resolução*.

Exercício 7.11

a) Além do plano horizontal, quais outros planos de simetria existem nos isômeros *cis*- e *trans*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$?

b) Analise a possibilidade de isomeria ótica para espécies dos tipos *cis*- e *trans*- $[M(L-L)_2A_2]$, em que L–L é um ligante bidentado.

Exercício 7.12

Uma das maiores contribuições de Werner para a estereoquímica inorgânica foi provar que os complexos de NC = 6, então conhecidos, adotavam a geometria octaédrica. A *prova* foi conseguida através do

6. Essa colocação não é rigorosa, mas é adequada para nossas finalidades.

isolamento de *dois* enantiômeros para complexos do tipo $[M(L-L)_3]$.

Demonstre que esse resultado experimental, de fato, excluiu as geometrias hexagonal e prismática trigonal.

Exercício 7.13

a) Suponha que tenham sido isolados três isômeros geométricos de um complexo do tipo $[MA_3B_3]$. Isso *prova* que a geometria do complexo é hexagonal plana, ou ela poderia também ser octaédrica ou prismática trigonal?

b) Suponha agora que tenha sido isolado um par de enantiômeros. Qual deve ser a geometria do complexo?

Como acabamos de discutir, há dois tipos de *estereoisômeros*: os geométricos e os óticos. Haveria ainda algum outro tipo de isomeria?

Sim, há outros tipos. Por exemplo, *tiocianatos* e *isotiocianatos* são compostos bem conhecidos. Ambos originam-se do ânion linear *tiocinato*, SCN^-. Nos tiocianatos complexos, a ligação com a espécie central se faz através do *enxofre*, ao passo que, nos isotiocianatos, o átomo doador é o *nitrogênio* (fig. 7.15). Deve ser ainda observado que, no primeiro caso, resulta no complexo uma ligação *angular*, enquanto no segundo, uma *linear*.

Figura 7.15. Isomeria de ligação: tiocianato e isotiocianato.

Ligantes que podem doar através de dois átomos diferentes recebem a denominação de *ambidentados* e os isômeros deles originados se chamam *isômeros de ligação*. Um outro exemplo importante de ligante ambidentado é o íon nitrito, NO_2^-, que pode formar os complexos *nitro* (ligação pelo nitrogênio) e *nitrito* (ligação pelo oxigênio), como ilustrado na fig. 7.16.

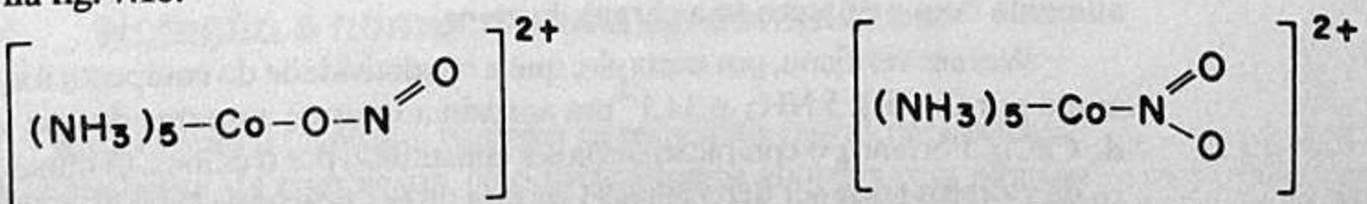


Figura 7.16. Isomeria de ligação: $[Co(NH_3)_5(ONO)]^{2+}$ • $[Co(NH_3)_5(NO_2)]^{2+}$.

O íon cianeto, em princípio, é também ambidentado, já que são conhecidos sólidos em que essa espécie forma ponte entre íons metálicos, como, por exemplo, em $K[FeFe(CN)_6].\ nH_2O$ – o azul da Prússia ou azul de Turnbull. Todavia, não se conhecem espécies discretas estáveis com uma ligação metal – NC.

A isomeria de ligação é um dos tipos de isomeria *constitucional* (ou isomeria *estrutural* ou de *posição*). Existem outros tipos, os quais, entretanto, não serão abordados neste texto.

d) Número de íons em compostos complexos

Encontramos ao longo deste Capítulo uma série de complexos catiônicos, bem como alguns neutros e aniônicos. Desde que o complexo seja *iônico*, sua carga deve ser balanceada por um ou mais íons de carga oposta, denominados *contraíons*.

Assim, por exemplo, o complexo $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ pode ter sua carga balanceada por 3 Cl^-, que serão, pois, os contraíons. A espécie neutra será constituída, dessa forma, por *quatro* íons e sua fórmula será $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. Um complexo aniônico, como $[Cr(CO)_5]^{2-}$, poderia ter Na^+ como contraíon; a espécie neutra, formada por *três* íons, seria $Na_2[Cr(CO)_5]$.

Exercício 7.14

Utilizando Na^+ e Cl^- como contraíons e os complexos da Tab. 7.1, escreva as fórmulas das espécies neutras que puderem ser obtidas. Quantos íons há em cada uma delas?

Exercício 7.15

Refaça o exercício anterior utilizando como contraíons Ca^{2+} e SO_4^{2-}. Quantos íons há agora em cada composto neutro?

Medidas de condutividade elétrica em soluções de eletrólitos podem indicar o número de íons presentes, uma vez que a condutividade aumenta com o número (e a carga) dos íons.

Werner verificou, por exemplo, que a condutividade do composto formado por Co(III), 5 NH_3 e 3 Cl^- era aproximadamente a mesma do que a de $CaCl_2$. Portanto, o complexo devia ser constituído por três íons. O número de cloretos pôde ser determinado através de sua precipitação com Ag^+. Dois moles de AgCl foram obtidos para cada mol do complexo. Ora, Cl^- *di-*

retamente ligado a Co(III) não é susceptível de ser precipitado. Assim, a formulação correta, proposta por Werner, é $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ (fig. 7.17).

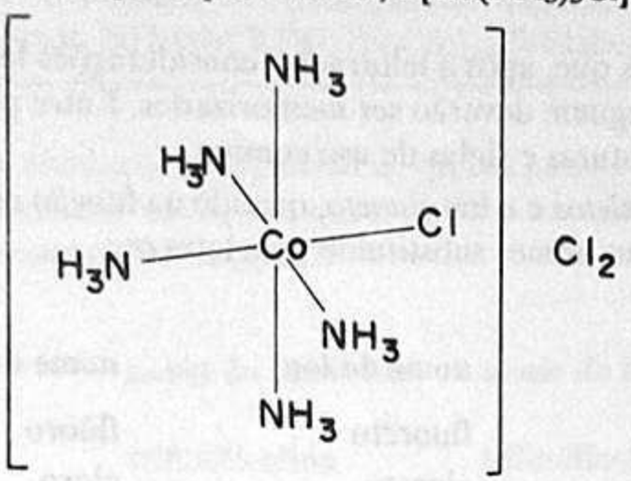


Figura 7.17. Estrutura de $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$.

Exercício 7.16

Os seguintes compostos foram sintetizados e estudados por Werner:

	$PtCl_4.2NH_3$	(contém 0 íons;	0 Cl^- precipitado por Ag^+)
1	$PtCl_4.2NH_3$	(contém 0 íons;	0 Cl^- precipitado por Ag^+)
2	$PtCl_4.NH_3.KCl$	(contém 2 íons;	0 Cl^- precipitado por Ag^+)
3	$PtCl_4.4NH_3$	(contém 3 íons;	2 Cl^- precipitados por Ag^+)
4	$PtCl_4.2KCl$	(contém 3 íons;	0 Cl^- precipitado por Ag^+)
5	$PtCl_4.5NH_3$	(contém 4 íons;	3 Cl^- precipitados por Ag^+)
6	$PtCl_4.6NH_3$	(contém 5 íons;	4 Cl^- precipitados por Ag^+).

$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$

a) Qual é o NC da platina, comum a todos os complexos?

b) Escreva as fórmulas dos complexos, de acordo com a notação utilizada atualmente. O primeiro composto, contrastando com o segundo, tem polaridade nula.

7.4 Notação e nomenclatura de complexos

Encerrando o Capítulo, veremos as principais regras para notação e nomenclatura de complexos. Não pretendemos abordar esse assunto de maneira exaustiva. Uma proposta mais ampla e, em geral, compatível com a nossa pode ser encontrada no artigo de Ferreira *et alii* (1984).

a) Nomes de alguns ligantes comuns

Sugerimos que, após a leitura das considerações feitas, os nomes e fórmulas que seguem deverão ser memorizados. Entre parênteses, estão algumas abreviaturas e siglas de uso comum.

Os íons *haletos* e o íon *cianeto*, quando na função de *ligantes*, têm o sufixo *eto* de seus nomes substituído pela letra *o*:

espécie	nome do íon	nome do ligante
F^-	fluoreto	flúoro
Cl^-	cloreto	cloro
Br^-	brometo	bromo
I^-	iodeto	iodo
CN^-	cianeto	ciano

Oxoânions geralmente conservam seus nomes usuais:

espécie	nome do oxoânion	nome do ligante
CO_3^{2-}	carbonato	carbonato
SO_4^{2-}	sulfato	sulfato
NO_3^-	nitrato	nitrato
CH_3COO^-	acetato	acetato
$C_2O_4^{2-}$	oxalato	oxalato (ox)
$CH_3COCHCOCH_3^-$	acetilacetonato	acetilacetonato (acac)

Os radicais derivados de hidrocarbonetos também conservam seus nomes usuais:

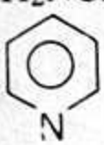
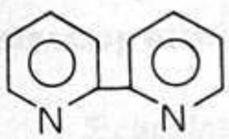
espécie	nome do radical	nome do ligante
CH_3	metil	metil (Me)
C_2H_5	etil	etil (Et)
C_6H_5	fenil	fenil (Ph ou Ø)
C_5H_5	ciclopentadienil	ciclopentadienil (Cp)

Convém notar que, para o cálculo de números de oxidação, os radicais são geralmente considerados aniônicos. Assim, o número de oxidação do boro em $[B(C_6H_5)_4]^-$ é 3+.

Exercício 7.17

Determine o número de oxidação da espécie sublinhada nos seguintes compostos: $NH_4[\underline{Sb}Cl_5Ph]$, $[\underline{Fe}Cp_2]$, $[\underline{Pb}Et_4]$ e $[\underline{V}(CO)_4Cp]$.

Como a preferência é no sentido de que os nomes dos ligantes terminem em *o*, podemos notar, nos quatro primeiros exemplos abaixo, a mudança da terminação de *a* para *o*:

espécie	**nome da molécula**	**nome do ligante**
$P(C_6H_5)_3$	trifenilfosfina	trifenilfosfino (PPh_3 ou $P\emptyset_3$)
$H_2NCH_2CH_2NH_2$	etilenodiamina	etilenodiamino (en)
	piridina	piridino (py)
	dipiridina	dipiridino (dipy)
$(CH_3)_2SO$	dimetilsulfóxido	dimetilsulfóxido (dmso)

Os ligantes relacionados a seguir não seguem exatamente as regras que acabamos de expor:

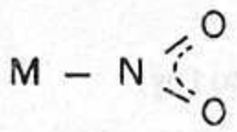
espécie	**nome da espécie**	**nome do ligante**
H_2O	água	áqua
NH_3	amônia	amino ou amin
CO	monóxido de carbono	carbonil
NO	monóxido de nitrogênio	nitrosil
O_2	(molécula de) oxigênio	dioxigênio
N_2	(molécula de) nitrogênio	dinitrogênio
H^-	hidreto	hidrido
OH^-	hidróxido	hidroxo
O^{2-}	óxido	oxo
O_2^{2-}	peróxido	peroxo
NH_2^-	amideto	amido

Para evitar ambigüidade, os ligantes dioxigênio e dinitrogênio, tanto nas fórmulas quanto nos nomes, devem vir escritos entre parênteses.

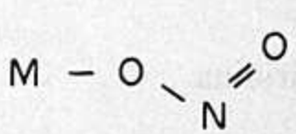
Vejamos agora o caso dos ligantes ambidentados. Quase sempre os nomes são distintos, dependendo de qual é o átomo doador:

espécie	nome da espécie	ligante	nome do ligante
SCN^-	tiocianato	$-SCN^-$	tiocianato
SCN^-	tiocianato	$-NCS^-$	isotiocianato
NO_2^-	nitrito	$-ONO^-$	nitrito
NO_2^-	nitrito	$-NO_2^-$	nitro

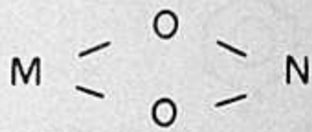
Detendo-nos um pouco mais nas diversas formas de coordenação do íon nitrito, podemos distinguir as seguintes possibilidades:



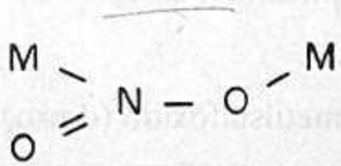
nitro



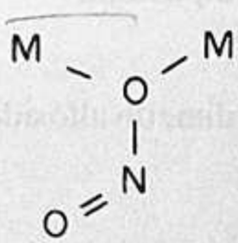
nitrito



nitrito quelante



nitro-nitrito



nitrito em ponte

b) Complexos catiônicos ou neutros

Na fórmula, a espécie central é escrita em primeiro lugar. Ao dar-se o nome, inicia-se pelos ligantes. Depois, nomeia-se a espécie central, seguindo-se seu número de oxidação entre parênteses:

$[Ag(NH_3)_2]^+$: diaminoprata(I)
$[Li(H_2O)_4]^+$: tetraaqualítio(I)
$[Fe(CO)_5]$: pentacarbonilferro(0)
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$: hexaaminocobalto(III).

A partir desses exemplos, faremos as seguintes generalizações:

- não se deixam espaços em branco entre uma palavra e outra no nome do complexo, nem entre o nome e o número de oxidação;
- os prefixos *di, tri, tetra, penta, hexa*, etc. são usados para indicar o número de ligantes idênticos presentes;

- o número de oxidação da espécie central é indicado por algarismos *romanos* entre parênteses;
- em complexos *catiônicos* ou *neutros*, a espécie central conserva seu nome inalterado;
- não há necessidade de se explicitar se o complexo é um cátion ou se é neutro.

c) Complexos aniônicos

Consideremos os seguintes complexos:

$[Ag(CN)_2]^-$: dicianoargentato(I)

$[BF_4]^-$: tetrafluoroborato(III)

$[V(CO)_6]^-$: hexacarbonilvanadato(−I)

Aplicam-se aqui, do item b, as três primeiras generalizações, bem como a regra geral. Será feita a seguinte nova generalização:

- em complexos *aniônicos,* a espécie central recebe o sufixo *ato*.

Exercício 7.18

Escreva os nomes dos seis primeiros complexos relacionados no Exercício 7.1.

Exercício 7.19

Escreva os nomes das seguintes espécies: $[CuCl_2]^-$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[AuCl_2]^-$, $HgCl_2$, $[BF_4]^-$, $[AlCl_4]^-$, $[Li(H_2O)_4]^+$, $[Ni(CO)_4]$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[UF_7]^{3-}$ e $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$.

Exercício 7.20

Escreva as fórmulas das seguintes espécies: octacianoniobato(III), tetrapiridinoplatina(II), hexacianoferrato(III), tetraclorozincato(II), tetraoxoferrato(VI) e eneaidridorrenato(VII).

d) Uso dos prefixos bis, tris, tetraquis, etc.

Vejamos, a seguir, complexos envolvendo ligantes que têm nomes

compostos, como etilenodiamino ou acetilacetonato, ou nomes que possuam prefixos numéricos, como dimetilsulfóxido:

$[Pt(en)_2]^{2+}$: bis(etilenodiamino)platina(II)
$[Co(acac)_3]$: tris(acetilacetonato)cobalto(III)
$[Cr(dmso)_6]^{2+}$: hexaquis(dimetilsulfóxido)cromo(II)

Pode ser verificado que, nesses casos, em vez dos prefixos multiplicativos *di, tri, tetra,* etc., usam-se *bis, tris, tetraquis,* etc., para evitar-se ambigüidade. Nota-se ainda que o nome do ligante deve ser escrito entre parênteses.

e) Ligantes diferentes em um mesmo complexo

Como será ilustrado nos exemplos que seguem, quando ocorrem ligantes diferentes em um dado complexo, eles são listados, tanto na fórmula quanto no nome, em ordem alfabética:

$[CrCl_2(en)_2]^+$: diclorobis(etilenodiamino) cromo(III)
$[Ir(CO)Cl(P\emptyset_3)_2]$: carbonilclorobis(trifenilfosfino)irídio(I)
$[Mn(CO)_2Cp(N_2)]$: dicarbonilciclopentadienil(dinitrogênio)-manganês(I)

Exercício 7.21

Escreva o nome do complexo $[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ e de todos aqueles cujas fórmulas foram obtidas no Exercício 7.4.

Exercício 7.22

Escreva os nomes dos seguintes complexos: $[SbCl_5Ph]^-$, $[FeCp_2]$, $[PbEt_4]$ e $[V(CO)_4Cp]$.

Exercício 7.23

Escreva as fórmulas dos seguintes complexos: acetilacetonatodiclorobis(piridino)cobaltato(II), aminoclorobis(etilenodiamino)cobalto(III), pentaaminoisotiocianatocobalto(III), tetraaminocloronitrocobalto(III) e carbonilcloro(dioxigênio)bis(trifenilfosfino)irídio(I).

f) Indicação de isômeros

A indicação de isômeros é feita pelo prefixo indicativo do isômero, escrito em itálico ou sublinhado, e seguido de um hífen. Veja os exemplos que seguem:

mer-$[RuCl_3(PEt_3)]$: *mer*-triclorotris(trietilfosfino)rrutênio (III)

cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$: *cis*-diaminodicloroplatina(II).[7]

Exercício 7.24

Escreva os nomes dos complexos representados nas Figs. 7.12 e 7.13.

g) Ligantes em ponte

Em complexos *bi* ou *polinucleares* — aqueles que contêm *duas ou mais espécies centrais* — pode haver ligantes em ponte, como foi discutido na Seção 7.3b. Os ligantes em ponte são indicados pela letra grega μ, seguida pelo seu nome. Se houver duas ou mais pontes idênticas, usam-se os prefixos *di*-μ ou *bis*-μ, etc.:

$[(CO)_5Cr-H-Cr(CO)_5]^-$: μ-hidrido-bis[(pentacarbonilcromato(0)]

$[(H_2O)_4\ Fe-(OH)_2-Fe(H_2O)_4]^{4+}$:di-μ-hidroxo-bis[tetraaquaferro(III)].[8]

Exercício 7.25

Escreva os nomes dos seguintes complexos: $[Au_2Cl_6]$, $[(CO)_3Fe(CO)_3Fe(CO)_3]$ (fig. 7.9), $[(NH_3)_5Cr-OH-Cr(NH_3)_5]^{5+}$, $[(NH_3)_2PtCl_2Pt(NH_3)_2]^{2+}$ e $[Cp(NO)Cr(NO)_2Cr(NO)Cp]$.

h) Sais complexos

Vimos, na Seção 7.3d, que um complexo *iônico* deve ter sua carga balanceada por íons de carga oposta, os *contraíons*, que podem ou não ser também complexos. A espécie neutra resultante é um *sal*.

A notação e nomenclatura de sais complexos não difere daquelas dos sais comuns, conforme exemplificado a seguir:

7. Esse composto é o famoso "cis-platina", de notável atividade antitumoral. É oportuno notar que o isômero *trans* é praticamente inativo.

8. Essa é a espécie característica de Fe(III) em soluções de pH entre 2 e 3.

$Na[BF_4]$:tetrafluoroborato(III) de sódio
$[Co(en)_3](NO_3)_3$:nitrato de tris(etilenodiamino)cobalto(III)
$[Pt(py)_4][PtCl_4]$:tetracloroplatinato(II) de tetrapiridinoplatina(II).

Note que, também nas fórmulas de sais complexos, o cátion é escrito antes do ânion. O número relativo de cátions e ânions deve ser tal que o composto seja eletricamente neutro.

Exercício 7.26

Escreva os nomes dos sais complexos que puderam ser obtidos no Exercício 7.14.

Exercício 7.27

Escreva e desenhe as fórmulas de:

a) sulfato de *cis*-tetraaminodiclorocobalto(III);

b) nitrato de *cis*-aminoclorobis(etilenodiamino)cobalto(III);

c) cloreto de di-μ-clorobis[diaminoplatina(II)].

7.5 Exercícios suplementares

7.28. Determine o número de oxidação e o NC da espécie metálica: $[CdCl_5]^{3-}$, $[Ru(acac)_2Cl_2]$, $[Cr(en)_2Cl_2]^{+}$, $[ReH_9]^{2-}$, $[HFe(CO)_4]^{-}$, $[Mo(CO)_5I]^{-}$, $[NbF_7]^{2-}$ e $[Ce(NO_3)_5]^{2-}$.

7.29. Desenhe todos os isômeros geométricos das seguintes espécies: $[Pt(NH_3)ClBrI]^{-}$, $[Co(NH_3)_2ClBr(en)]^{+}$ e $[Co(acac)_2(NH_3)Cl]$. Indique também quais são dissimétricas.

7.30. Indique como poderiam ser distinguidos os isômeros em cada um dos seguintes pares:

a) *cis*- e *trans*-$[CoCl_2(en)_2]Cl$;

b) $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ e $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2][Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$;

c) $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ e $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$.

7.31. O estudo do número de isômeros correspondentes a uma determinada fórmula empírica foi de grande importância para o desenvolvimento da estereoquímica dos complexos.

Considere complexos dos tipos $[MA_4B_2]$, $[MA_3B_3]$ e $[MA_5B]$ e as

geometrias hexagonal plana, octaédrica e prismática. Construa uma tabela em que, para cada tipo de complexo e cada geometria, estejam relacionados os números previstos de isômeros geométricos e de pares de enantiômeros.

Discuta como o isolamento de *todos* os isômeros possíveis poderia auxiliar na proposição de uma ou mais das geometrias indicadas.

7.32. Escreva os nomes dos complexos representados na fig. 7.16.

7.33. Entre as espécies (a) PO_4^{3-}, (b) $CH_3-O-CH_2-O-CH_3$, (c) $(CH_3)_3N$, (d) NO_3^-, (e) $(NH_2CH_2CH_2)_3N$, (f) $[NH_3CH_2CH_2NH_3]^{2+}$, quais são capazes de formar quelatos?

7.34. Considere os seguintes compostos:

$PdCl_2.4P\emptyset_3$ (contém 3 íons; 2 Cl^- precipitam-se com Ag^+)
$PdCl_2.3P\emptyset_3$ (contém 2 íons; 1 Cl^- precipita-se com Ag^+)
$PdCl_2.2P\emptyset_3$ (contém 0 íons; 0 Cl^- precipita-se com Ag^+)
$PdCl_2.P\emptyset_3.KCl$ (contém 2 íons; 0 Cl^- precipita-se com Ag^+)
$PdCl_2.2KCl$ (contém 3 íons; 0 Cl^- precipita-se com Ag^+).

Escreva suas fórmulas, de acordo com a notação utilizada atualmente.

7.35. Escreva os nomes dos seguintes compostos:

a) $[Cr(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$
b) *trans*-$[CoCl(en)_2(NO_2)]Cl$
c) $K_2[SbF_5]$
d) $(CO)_5Mn-Mn(CO)_5$
e) $[(NH_3)_4Co\begin{smallmatrix} OH \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH_2 \end{smallmatrix}Co(en)_2]Cl_4$.

7.36. Considere as geometrias hexagonal plana, octaédrica e prismática trigonal.

a) O isolamento de três isômeros geométricos para um composto do tipo $[MA_4B_2]$ permitiria decidir sem ambigüidade qual é sua geometria?

b) E o isolamento de um par de enantiômeros?

7.37. Considere os complexos $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ e $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$.

a) Medidas de condutividade elétrica poderiam auxiliar em sua identificação? Como?

b) E reações com $AgNO_3$?

c) E análise do número de isômeros?

7.38. A tabela abaixo mostra os valores das constantes de equilíbrio para a formação, a partir do íon metálico e dos ligantes, de alguns complexos de Ni(II):

complexo	constante de formação
$[Ni(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$	$K_1 = 3 \times 10^7$
$[Ni(H_2O)_2(en)_2]^{2+}$	$K_2 = 1{,}1 \times 10^{14}$
$[Ni(H_2O)_2(trien)]^{2+}$	$K_3 = 2 \times 10^{14}$

(trien = $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$)

Explique por que $K_1 << K_2 < K_3$.

7.39. Utilize as informações dadas abaixo para escrever as fórmulas e as geometrias das espécies complexas. Discuta também os possíveis tipos de isomeria que podem ser esperados em cada caso.

espécie metálica	NC	ligantes
Cr(III)	6	$x\,NH_3$, $3\,Cl^-$
Zn(II)	4	$x\,NH_3$, $2\,Cl^-$
Au(I)	2	$x\,CN^-$
Ir(I)	4	CO, Cl^-, $x\,P\text{Ø}_3$
Co(III)	6	Cl^-, NH_3, x en

7.40. Desenhe os isômeros geométricos possíveis para complexos prismáticos trigonais do tipo $[M(L-L)_3]$. Poderia algum dos isômeros ser oticamente ativo?

7.6 Respostas aos exercícios

7.1. 2+, 2+, 5+, 1+, 2−, 3+ e 3+, respectivamente.

7.2. Em todos, a "valência primária" é 4+ e a "valência secundária" é 6.

7.3. $[PtCl_4]^{2-}$: 2+ e 4; $[Au(CN)_2]^-$: 1+ e 2;
$[Cr(ox)_3]^{3-}$: 3+ e 6; $[Al(OH)_4]^-$: 3+ e 4;
$[CoBr(P\text{Ø}_3)_3]$: 1+ e 4; $[Co(dipy)_2Cl_2]$: 2+ e 6.

7.4. $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$, $[V(CO)_6]^-$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[OsCl_4(CN)_4]^{4-}$, $[CoCl_2(en)_2]^+$, $[Fe(CO)_5]$, $[Co(acac)Cl_2(py)_2]^-$ e $[CuCl_2]^-$, respectivamente.

7.5. Quadráticas: $[Pt(P\text{Ø}_3)_4]^{2+}$, $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$ e $[PtCl_2(NH_3)_2]$. As demais são tetraédricas.

7.6. 4, 6 e 6, respectivamente.

7.7. São utilizados para quelatar Ca^{2+} e Mg^{2+}, responsáveis pela eventual dureza da água. Esses cátions formariam precipitados com ânions usados nos sabões e detergentes.

7.8. 1, 2, 3 e 1, respectivamente.

7.9. 3 e 3.

7.10. 4, 3, ∞ e 5, respectivamente.

7.11. a) *cis*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$: um plano vertical, passando por $NH_3-Co-NH_3$ e dividindo ao meio o ângulo $Cl-Co-Cl$; *trans*- $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$: um plano vertical passando por $NH_3-Co-NH_3$ e ainda contendo os dois íons cloreto; outro plano vertical passando por $NH_3-Co-NH_3$, contendo ainda as duas moléculas de amônia.

b) *trans*-$[M(L-L)_2A_2]$: não há possibilidade de isomeria ótica, pois admite 3 planos de simetria – um horizontal, passando por $(L-L)-M-(L-L)$ e 2 verticais, mutuamente perpendiculares, passando por $A-M-A$; *cis*-$[M(L-L)_2A_2]$: é possível a isomeria ótica, pois a espécie é dissimétrica (não há nenhum plano de simetria).

7.12. Complexos do tipo $[M(L-L)_3]$ com as geometrias hexagonal ou prismática trigonal apresentariam planos de simetria e não poderiam ser oticamente ativos. Convém notar que ligantes bidentados não po-

dem ligar posições diagonalmente opostas em faces tetragonais. Veja também o Exercício 7.40.

7.13. a) Poderia também ser prismática.
b) Prismática.

7.14. $Na[AuCl_2]$, $Na[BF_4]$ e $Na[V(CO)_6]$: 2 íons cada um; $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ e $Na_3[Cr(C_2O_4)_3]$: 4 íons cada um.

7.15. $Ca[AuCl_2]_2$, $Ca[BF_4]_2$ e $Ca[V(CO)_6]_2$: 3 íons cada um; $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$ e $Ca_3[Cr(C_2O_4)_3]_2$: 5 íons cada um.

7.16. a) NC = 6
b) *trans*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ ($\mu = 0$)
cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ ($\mu \neq 0$)
$K[Pt(NH_3)Cl_5]$
$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$
$K_2[PtCl_6]$
$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$

7.17. 5+, 2+, 4+ e 1+, respectivamente.

7.18. Tetraaminoplatina(II), tetracloromercurato(II), hexafluorofosfato(V), dicianoargentato(I), pentacarbonilcromato(−II) e hexaaquacromo(III), respectivamente.

7.19. Diclorocuprato(I), diaminoprata(I), dicloroaurato(I), cloreto de mercúrio(II) (esse não é, normalmente, considerado um complexo), tetrafluoroborato(III), tetracloroaluminato(III), tetraaqualítio(I), tetracarbonilníquel(0), tetraaminozinco(II), heptafluorouranato(IV) e hexanitratocerato(IV), respectivamente. O último complexo apresenta NC = 12.

7.20. $[Nb(CN)_8]^{5-}$, $[Pt(py)_4]^{2+}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[ZnCl_4]^{2-}$, $[FeO_4]^{2-}$ e $[ReH_9]^{2-}$, respectivamente.

7.21. Pentaaquaidroxoalumínio(III), tetraaquadiclorocromo(III), hexacarbonilvanadato(−I), tetraaminozinco(II), tetracianotetracloroosmato(IV), diclorobis(etilenodiamino)cobalto(III), pentacarbonilferro(0), acetilacetonatodiclorobis(piridino)cobaltato(II) e diclorocuprato(I), respectivamente.

7.22. Pentaclorofenilantimonato(V), bis(ciclopentadienil)ferro(II) (nome comum: ferroceno), tetraetilchumbo(IV) ("chumbo tetraetila", até pouco tempo usado como antidetonante na gasolina com conseqüente poluição do meio-ambiente) e tetracarbonilciclopentadienilvanádio(I), respectivamente.

7.23. $[Co(acac)Cl_2(py)_2]$, $[Co(NH_3)Cl(en)_2]^{2+}$, $[Co(NH_3)_5(NCS)]^{2+}$, $[Co(NH_3)_4Cl(NO_2)]^{+}$ e $[Ir(CO)Cl(O_2)(P\emptyset_3)_2]$, respectivamente.

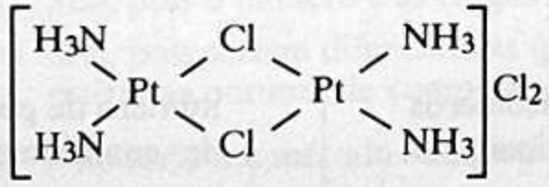
7.24. *Cis*- e *trans*-tetraaminodiclorocobalto(III) e *fac*- e *mer*-triaminotricloroplatina(IV), respectivamente.

7.25. Di-μ-cloro-bis[dicloroouro(III)], tri-μ-carbonil-bis[tricarbonilferro(0)], μ-hidroxo-bis[pentaaminocromo(III)], di-μ-cloro-bis[diaminoplatina(II)] e di-μ-nitrosil-bis[ciclopentadienilnitrosilcromo(0)], respectivamente.

7.26. Dicloroaurato(I) de sódio, tetrafluoroborato(III) de sódio, hexacarbonilvanadato(−I) de sódio, cloreto de hexaaminocobalto(III) e trioxalatocromato(III) de sódio, respectivamente.

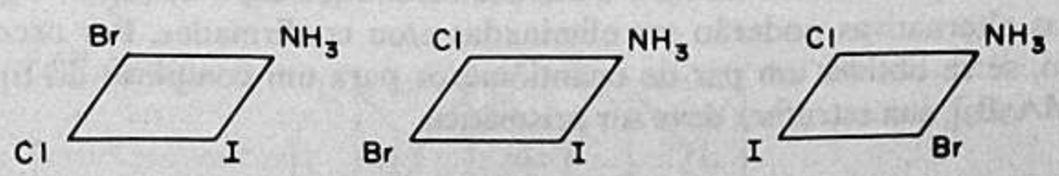
7.27. a) fig. 7.12 ; b) fig. 7.14;

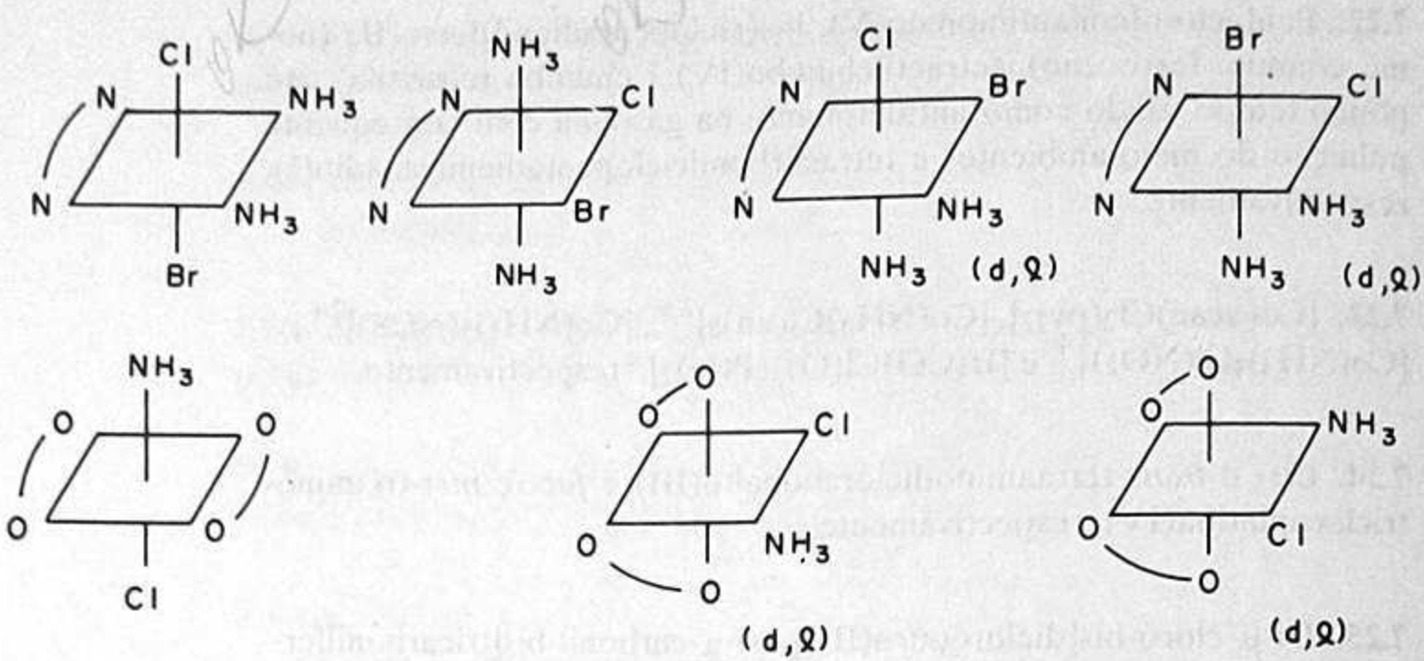
c)



7.28. $[CdCl_5]^{3-}$: 2+ e 5; $[Ru(acac)_2Cl_2]$: 4+ e 6;
$[Cr(en)_2Cl_2]^{+}$: 3+ e 6; $[ReH_9]^{2-}$: 7+ e 9;
$[HFe(CO)_4]^{-}$: 0 e 5; $[Mo(CO)_5I]^{-}$: 1− e 6;
$[NbF_7]^{2-}$: 5+ e 7; $[Ce(NO_3)_5]^{2-}$: 3+ e 10.

7.29.





7.30. a) O isômero *cis* é dissimétrico e, na verdade, foi resolvido em seus isômeros óticos por Werner. As cores dos isômeros *cis* e *trans* são também diferentes: violeta e verde, respectivamente.

b) Medidas de condutividade elétrica: o primeiro não é um eletrólito. Um método alternativo seria a determinação de seus pesos moleculares.

c) Adição de Ag^+ e Ba^{2+} para detetar precipitados de AgBr e de $BaSO_4$.

7.31.

fórmula geral	número de isômeros geométricos (a)	(b)	(c)	número de pares de enantiômeros (a)	(b)	(c)
$[MA_4B_2]$	3	2	3	0	0	1
$[MA_3B_3]$	3	2	3	0	0	1
$[MA_5B]$	1	1	1	0	0	0

De posse dessa tabela e à luz dos resultados experimentais, algumas alternativas poderão ser eliminadas e/ou confirmadas. Por exemplo, se se obtiver um par de enantiômeros para um complexo do tipo $[MA_3B_3]$, sua estrutura deve ser prismática.

7.32. Pentaaminonitritocobalto(III) e pentaaminonitrocobalto(III), respectivamente.

7.32. Pentaaminonitritocobalto(III) e pentaaminonitrocobalto(III), respectivamente.

7.33. a, b, d, e.

7.34. $[Pd(P\emptyset_3)_4]Cl_2$, $[PdCl(P\emptyset_3)_3]Cl$, $[PdCl_2(P\emptyset_3)_2]$, $K[PdCl_3(P\emptyset_3)]$ e $K_2[PdCl_4]$, respectivamente.

7.35. a) nitrato de pentaaminoclorocromo(III);
b) cloreto de *trans*-cloro-bis(etilenodiamino)nitrocobalto(III);
c) pentafluoroantimonato(III) de potássio;
d) bis[pentacarbonilmanganês(0)] ou decacarbonildimanganês(0);
e) cloreto de tetraaminocobalto(III)-μ-amido-μ-hidroxobis-(etilenodiamino)cobalto(III) .

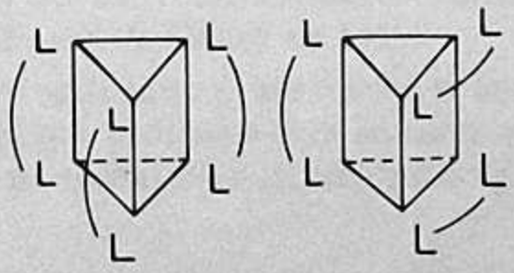
7.36. a) Não, pois sua geometria poderia ser hexagonal plana ou trigonal prismática (cf. Exercício 7.31).
b) Sim, pois nesse caso a geometria seria forçosamente trigonal prismática (cf. Exercício 7.31).

7.37. a) Sim, pois o número e as cargas dos íons são diferentes.
b) Sim, pois seriam diferentes as quantidades de AgCl precipitadas por mol de composto.
c) Não seria um método adequado, pois nenhum dos complexos apresenta isomeria.

7.38. $K_1 << K_2$ devido ao efeito quelato. A diferença entre K_2 e K_3 é pequena, refletindo a pequena diferença de estabilidade entre os complexos bastante semelhantes que são formados.

7.39. $[Cr(NH_3)_3Cl_3]$: octaédrico, *fac/mer* ;
$[Zn(NH_3)_2Cl_2]$: tetraédrico, não há possibilidade de isômeros;

7.40



8.11 830 8.27
8 8

8

LIGAÇÃO QUÍMICA NOS COMPLEXOS DOS METAIS DE TRANSIÇÃO

Os princípios envolvidos na ligação química, nos complexos dos metais de transição, não diferem fundamentalmente daqueles que prevalecem em outros compostos. Entretanto, tendo em vista que, na maioria dos casos, os metais de transição possuem subníveis *d* parcialmente preenchidos,[1] surgem peculiaridades que tornam conveniente um tratamento, à parte, da ligação química nos compostos desses metais.

Três são os modelos teóricos de importância no estudo dos compostos de coordenação. Esses modelos têm complexidade crescente, cada um deles respondendo a mais questões do que o anterior. O primeiro deles foi a aplicação aos complexos da Teoria das Ligações de Valência (TLV), feita por Pauling em 1931.

Essa teoria foi muito popular até o início da década de 50, quando passou a predominar a Teoria do Campo Cristalino (TCC), desenvolvida por Bethe e Van Vleck. Embora a TCC tenha sido proposta na mesma época em que a teoria de Pauling, seu enfoque era mais voltado para a Física. Ela só veio a ser aplicada a compostos de coordenação 20 anos depois.

Hoje em dia, prevalece a Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM), que engloba a TLV e a TCC como casos particulares o que, aliás, já havia sido evidenciado por Van Vleck em 1935.

Abordaremos neste texto as três teorias, se bem que de modo resumido. Acreditamos que cada uma dará ao leitor uma contribuição importante para um entendimento mais amplo das ligações químicas.

1. Na verdade, alguns autores definem como metais de transição apenas aqueles que possuem subníveis *d* incompletos em um de seus estados de oxidação comuns. Veja discussão na Seção 10.4.

8.1 Teoria das ligações de valência — TLV

Segundo Pauling, a formação de um complexo pode ser vista como uma reação entre um ácido de Lewis (espécie central) e uma base de Lewis (o ligante), formando-se uma *ligação covalente coordenada* entre essas espécies:

$$\underset{\text{(ácido de Lewis)}}{Co^{3+}} + \underset{\text{(base de Lewis)}}{6\,H_2O} = \underset{\text{(complexo)}}{[Co(H_2O)_6]^{3+}}$$

Portanto, os ligantes são *doadores* de pares de elétrons e a espécie central, um *receptor* de pares de elétrons.

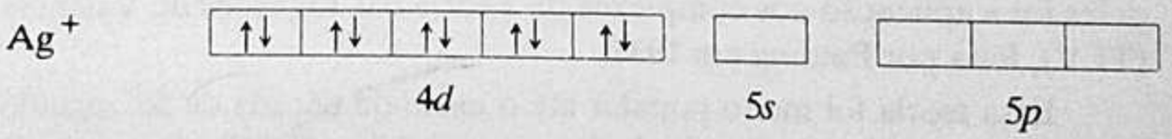
Para explicar a geometria conhecida dos compostos de coordenação, Pauling propôs que os orbitais atômicos (OA's) da espécie central sofram hibridação, de tal forma que os novos orbitais atômicos híbridos (OAH's) tenham a simetria do complexo. Os elétrons doados pelos ligantes ocupam esses OAH's formados. Essas idéias sobre hibridação e geometria são análogas às que vimos anteriormente para compostos não-complexos (Seção 5.15).

Consideremos, por exemplo, o complexo diamagnético $[Ag(CN)_2]^-$. Sendo *linear* sua geometria, uma hibridação conveniente é a *sp* (cf. Tab. 5.7). Portanto, o OA 5 *s* da prata é combinado linearmente com um de seus orbitais 5*p*, originando *dois* OAH's *sp*:

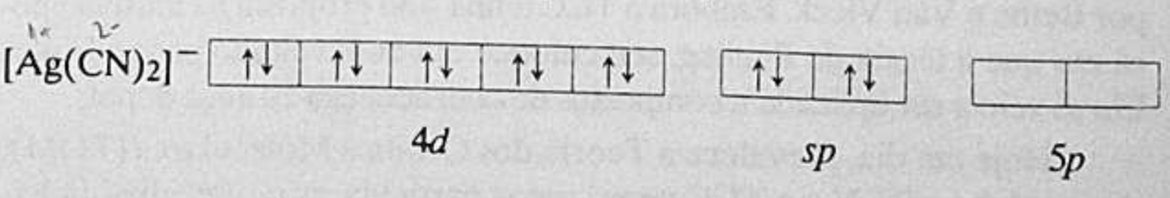
$$1\,\text{OA}\,s + 1\,\text{OA}\,p = 2\,\text{OAH's}\,sp.$$

Os orbitais híbridos estarão orientados segundo o mesmo eixo que o OA *p* usado para sua formação. Se, por exemplo, tiver sido escolhido o orbital p_z, os OAH's vão dispor-se segundo o eixo *z*.

A configuração eletrônica de Ag^+, d^{10}, pode ser esquematizada por um diagrama de quadrículas da seguinte forma:



A configuração eletrônica do complexo será, então:



Pode-se notar que, na configuração eletrônica de $[Ag(CN)_2]^-$, *não* existem elétrons desemparelhados, o que é compatível com o comportamento *diamagnético* desse complexo. Melhor dizendo, foi por co-

nhecermos o *fato experimental* do comportamento diamagnético do complexo que propusemos uma configuração eletrônica sem elétrons desemparelhados.

Exercício 8.1

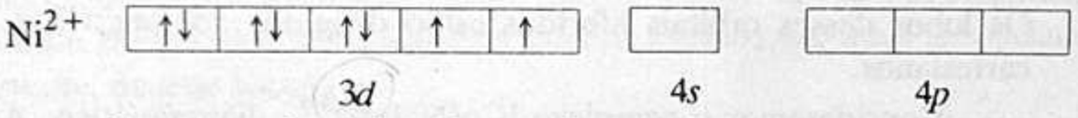
a) Escreva as configurações eletrônicas d^n dos seguintes íons: Ni^{2+}, Co^{3+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Mn^{3+}, Au^{+}, B^{3+}, Au^{3+}, Cd^{2+}, Cr^{2+} e Cu^{2+}.

b) Faça, à semelhança do exemplo anterior para Ag^{+}, diagramas de quadrículas para esses íons. Lembre-se de que a regra de Hund deve ser obedecida nesses íons *isolados*.

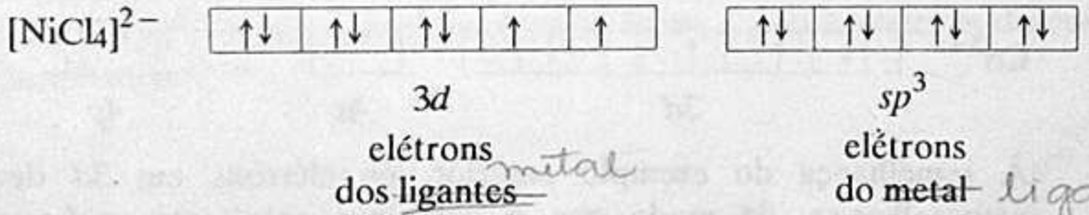
Abordaremos agora um complexo tetraédrico e paramagnético, $[NiCl_4]^{2-}$. Uma hibridação adequada é a sp^3:

$$1\,OA\,s + 3\,OA's\,p = 4\,OAH's\,sp^3$$

A configuração eletrônica de Ni^{2+}, d^8, pode ser dada por:



A configuração eletrônica do complexo será, então,



Notam-se dois elétrons desemparelhados, de acordo, pois, com seu paramagnetismo.

Vale ainda mencionar que esse é um dos poucos casos de complexos *tetraédricos* de metais de transição com configuração d^8, à qual correspondem, em geral, complexos quadrados, como vimos.

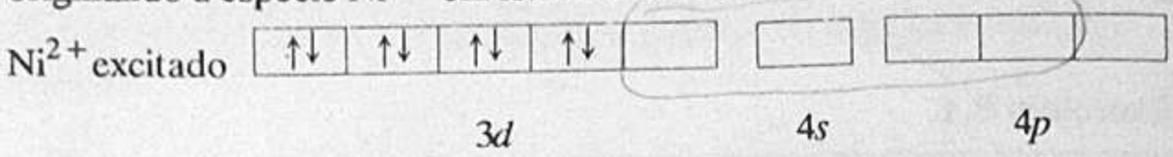
Contrastanto com $[NiCl_4]^{2-}$, o complexo $[Ni(CN)_4]^{2-}$ é quadrático plano e diamagnético. Uma hibridação apropriada, que não tivemos ainda ocasião de mencionar, é a dsp^2:

$$1\,OA\,d_{x^2-y^2} + 1\,OA\,s + 1\,OA\,p_x + 1\,OA\,p_y = 4\,OAH's\,dsp^2$$

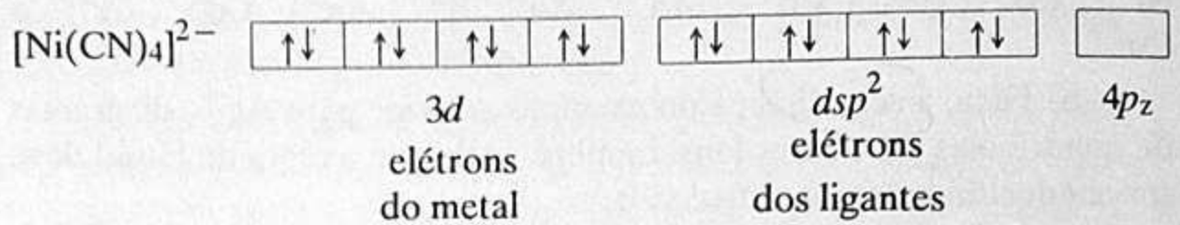
Notando que os OA's $d_{x^2-y^2}$, p_x e p_y têm os lobos dirigidos segundo os eixos x e/ou y, não será surpresa o fato de os orbitais híbridos $d_{x^2-y^2}$ também terem seus lobos orientados segundo esses mesmos eixos.

Vimos acima a configuração eletrônica de Ni^{2+}. Na medida em que os OAH's devem estar *desocupados* para receber os elétrons dos li-

gantes, o orbital atômico $d_{x^2-y^2}$ deverá perder o seu elétron. Pauling sugeriu que esse elétron seja *emparelhado* com um dos outros elétrons *d*, originando a espécie Ni^{2+} em *estado excitado* :



A configuração eletrônica de $[Ni(CN)_4]^{2-}$ será, então,



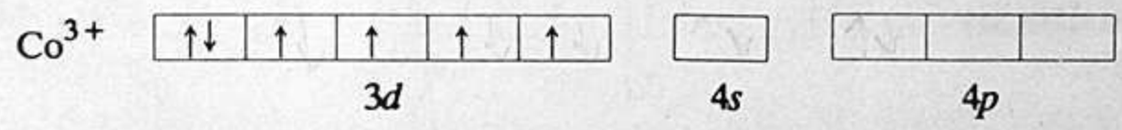
Essa estrutura é, de fato, compatível com o diamagnetismo e a geometria quadrática apresentados pelo composto.

Para um complexo octaédrico, pode ser proposta a hibridação d^2sp^3:

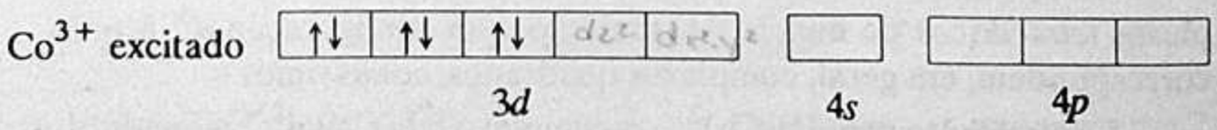
$$1\,OA\,d_{x^2-y^2} + 1\,OA\,d_{z^2} + 1\,OA\,s + 3\,OA's\,p = 6\,OAH's\,d^2sp^3$$

Os lobos desses orbitais híbridos estão dirigidos ao longo dos eixos cartesianos.

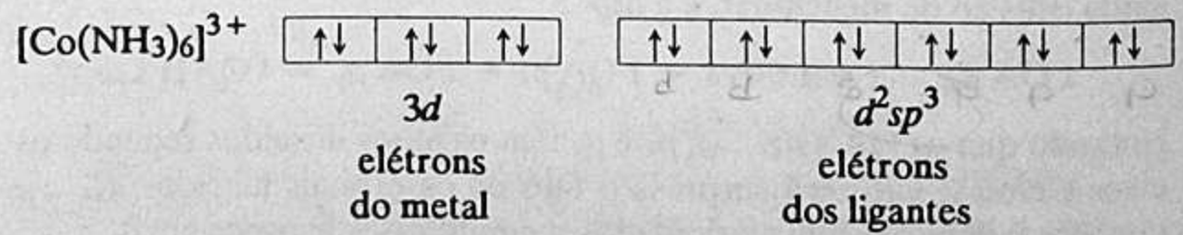
Consideremos o complexo $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, diamagnético. A configuração eletrônica de Co^{3+}, d^6, pode ser representada por



À semelhança do exemplo anterior, os elétrons em 3*d* deverão emparelhar-se, de modo que o complexo resultante venha a ser diamagnético e que os orbitais híbridos d^2sp^3 a serem formados estejam vazios. Assim, a configuração de Co^{3+} nesse estado excitado é

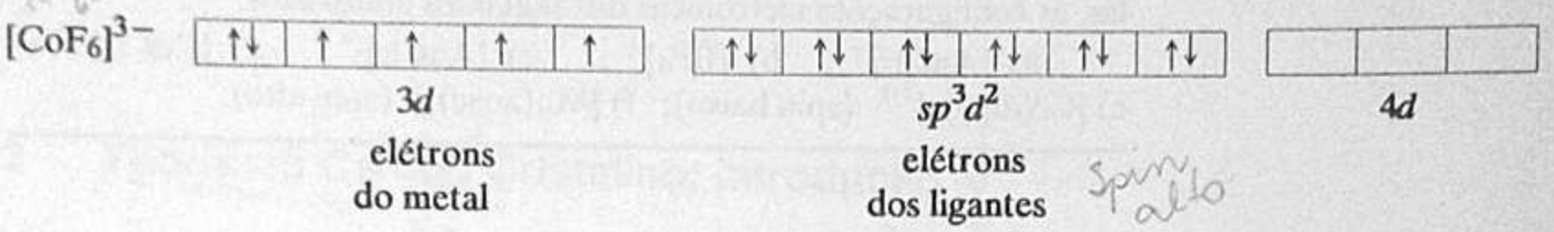


O complexo $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ terá, portanto, a seguinte configuração:



O íon Co^{3+} é também capaz de formar complexos octaédricos *pa-*

ramagnéticos, como $[CoF_6]^{3-}$. Nesse caso, a TLV propõe que, em vez dos orbitais 3*d*, são hibridados os orbitais 4*d*. Assim, a configuração eletrônica de $[CoF_6]^{3-}$ será



Os quatro elétrons desemparelhados são compatíveis com o forte paramagnetismo da espécie.

Um complexo, como $[CoF_6]^{3-}$, em que os orbitais *s*, *p* e *d* que são hibridados têm o *mesmo* número quântico principal ($n = 4$), foi chamado de *complexo de orbitais externos*. Uma outra denominação, mais conveniente, é a de complexo de *spin alto*, designação devida aos elétrons desemparelhados que ele tem.

Contrastando com $[CoF_6]^{3-}$, os orbitais utilizados para formar os híbridos em $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ *não* têm o mesmo número quântico principal; os orbitais *d* têm $n = 3$, ao passo que os orbitais *s* e *p* têm $n = 4$. Nesses casos em que a hibridação é do tipo $(n-1)\,d^2\,ns\;np^3$, os complexos foram designados complexos de *orbitais internos* ou, mais apropriadamente, de *spin baixo*.

Notemos, entretanto, que um composto de spin baixo não tem, necessariamente, todos os seus elétrons emparelhados. Por exemplo, $[Mn(CN)_6]^{3-}$ é um complexo de spin baixo e possui elétrons desemparelhados.

Exercício 8.2

Utilizando a TLV, escreva, na forma de diagramas de quadrículas, as configurações eletrônicas dos íons: a) $[Mn(CN)_6]^{3-}$; b) $[Mn(ox)_3]^{3-}$. Apenas o primeiro é de spin baixo. Quantos elétrons desemparelhados cada um deles possui?

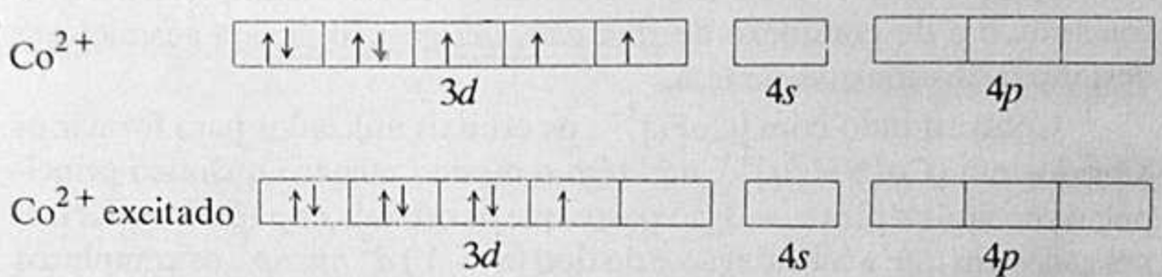
Com referência ao Exercício 8.2, vale a pena chamar a atenção para o fato de que a informação a que realmente se tem acesso é o *número* de elétrons desemparelhados, através de *medidas* de susceptibilidade magnética. A caracterização de um complexo como de spin alto ou baixo é uma *inferência* obtida através dos resultados experimentais.

Exercício 8.3

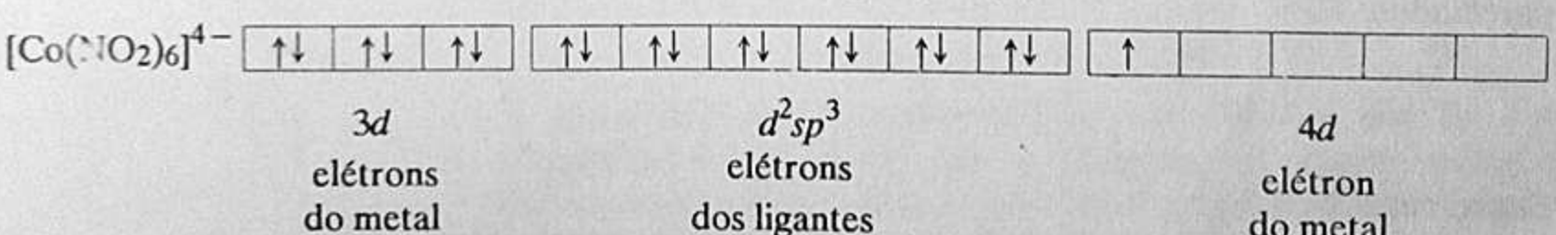
Utilizando a TLV, escreva, na forma de diagramas de quadrículas, as configurações eletrônicas dos seguintes complexos:

a) $[AuCl_2]^-$; b) $[BF_4]^-$; c) $[AuCl_4]^-$; d) $[CdCl_5]^{3-}$; e) $[Cr(dipy)_3]^{2+}$ (spin baixo); f) $[Mn(acac)_3]$ (spin alto).

Consideremos a seguir o complexo $[Co(NO_2)_6]^{4-}$. O íon Co^{2+} isolado tem configuração d^7, com três elétrons desemparelhados. Entretanto, foi verificado experimentalmente que $[Co(NO_2)_6]^{4-}$ possui apenas *um* elétron desemparelhado. Devemos, pois, classificá-lo como de spin baixo. Os diagramas de quadrículas para Co^{2+} e Co^{2+} excitado são os seguintes:



Um problema que se apresenta é que os orbitais $3d_{x^2-y^2}$ e $3d_{z^2}$ deveriam estar desocupados. O que fazer então com o sétimo elétron? Segundo a TLV, esse elétron é promovido para o orbital de energia mais baixa disponível, um dos orbitais 4*d*. Resulta a seguinte configuração eletrônica para o complexo $[Co(NO_2)_6]^{4-}$:



Exercício 8.4

Um problema semelhante ao que acabamos de discutir, aparece nos complexos quadrados planos pouco comuns de configuração d^9, como $[CuCl_4]^{2-}$. Através de um diagrama de quadrículas, verifique exatamente qual é a situação e indique o orbital para onde o nono elétron deveria ser promovido.

A TLV foi muito popular durante cerca de 20 anos. Ela *racionalizou* as geometrias e propriedades magnéticas observadas nos comple-

xos, mas não foi capaz de *prevê-las* nem de *justificá- las*. Também não pôde explicar as características espectrais desses compostos e outras propriedades envolvendo estados excitados. Assim, ela cedeu lugar a novas teorias que se mostraram mais convenientes.

8.2 Teoria do Campo Cristalino: introdução

Essa teoria postula que a *única* interação existente entre o íon central e os ligantes é de natureza *eletrostática*. Os ligantes são considerados cargas ou dipolos *pontuais*. Ora, esse modelo não espelha fielmente a realidade, pois os ligantes têm tamanhos pelo menos comparáveis ao da espécie central e evidências experimentais mostram que as ligações possuem certo caráter covalente. Entretanto, a TCC é tão simples e, como veremos, fornece resultados tão razoáveis, que sua discussão torna-se muito útil.

No modelo da TCC, a interação eletrostática metal-ligante remove parcialmente a degeneração dos 5 orbitais *d*, que existe no íon metálico isolado. Para que se possa compreender bem como isso acontece, é necessário que se tenham presentes as formas e as orientações dos orbitais *d*, que reproduzimos na fig. 8.1.

Discutiremos, de início, a TCC aplicada a compostos octaédricos. Mais adiante, serão vistos campos de outras simetrias.

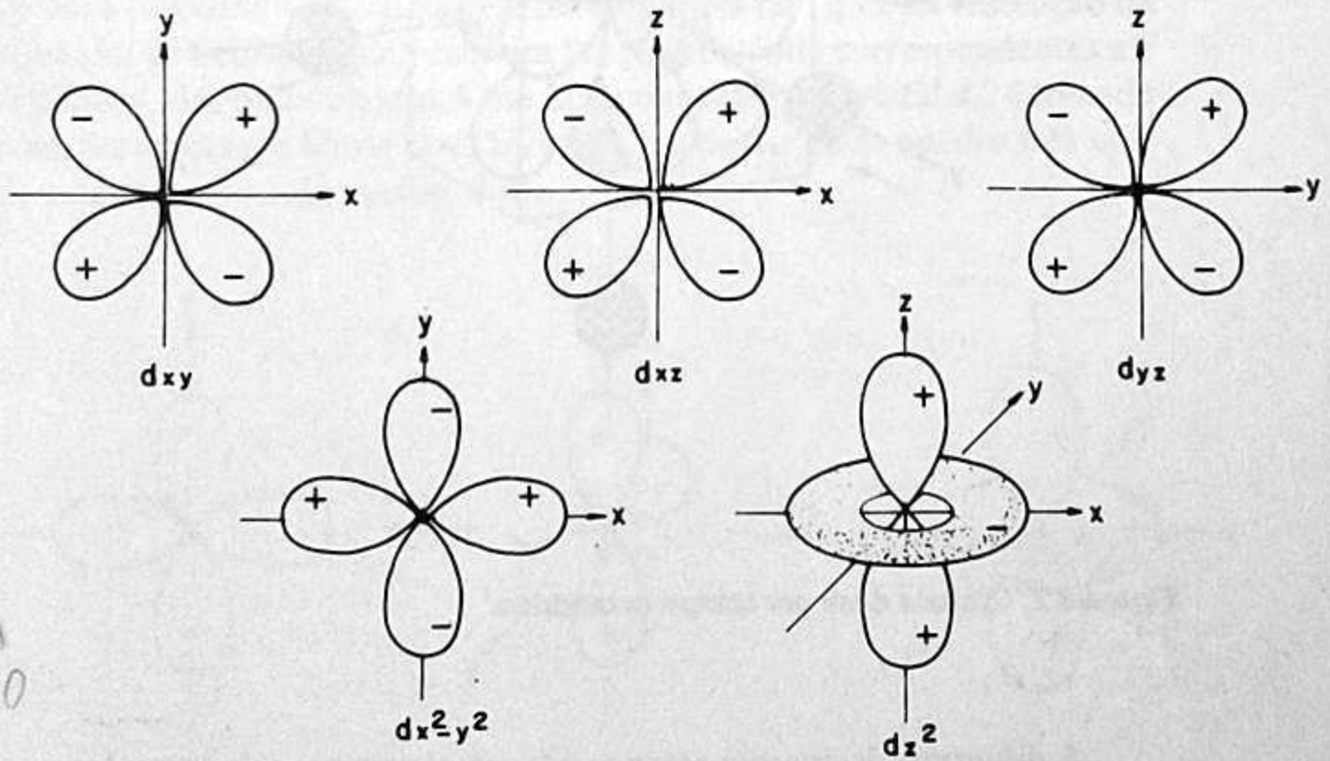


Figura 8.1. **Formas e orientações dos orbitais d.** Note-se que os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} têm seus lobos orientados segundo os eixos cartesianos. Os outros três orbitais têm lobos orientados segundo as bissetrizes de três pares de eixos.

Suponhamos que o íon metálico esteja situado na origem de um sistema de eixos cartesianos e que 6 ligantes aproximem-se dele segundo os eixos, criando, portanto, um *campo elétrico octaédrico* (fig. 8.2). Haverá interação eletrostática entre os elétrons nos orbitais *d* e os ligantes.

A interação, porém, *não* será igual para os 5 orbitais. Ela será *maior* para os OA's $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} — rotulados em conjunto como e_g — do que para os OA's d_{xy}, d_{xz} e d_{yz} — rotulados como t_{2g}. A razão é que os primeiros orbitais, como mencionamos, têm seus lobos dirigidos *segundo* os eixos cartesianos e, portanto, *na direção* dos ligantes, ao passo que os lobos dos orbitais t_{2g} orientam-se segundo as *bissetrizes* dos eixos. Essa interação diferenciada implica na remoção parcial da degeneração dos orbitais *d*, conforme ilustrado na fig. 8.3.

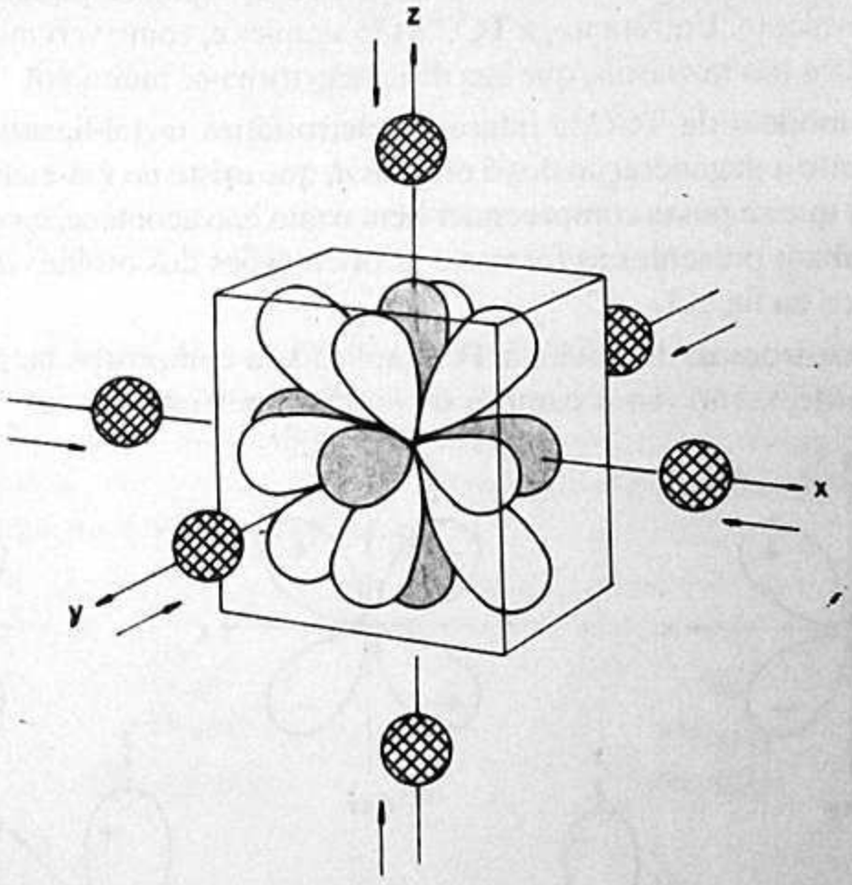


Figura 8.2. Orbitais d em um campo octaédrico.

A diferença de energia entre e_g e t_{2g}, *qualquer que seja* seu valor em termos de kJ mol^{-1}, é definida como $10Dq$ ou Δ e denomina-se *desdobramento do campo cristalino*. Considerando que, em relação ao íon livre, a energia média dos orbitais *d* deve manter-se constante, cada orbital

e_g sofre uma desestabilização de 6 Dq e cada orbital t_{2g}, uma estabilização de 4 Dq (fig. 8.3).

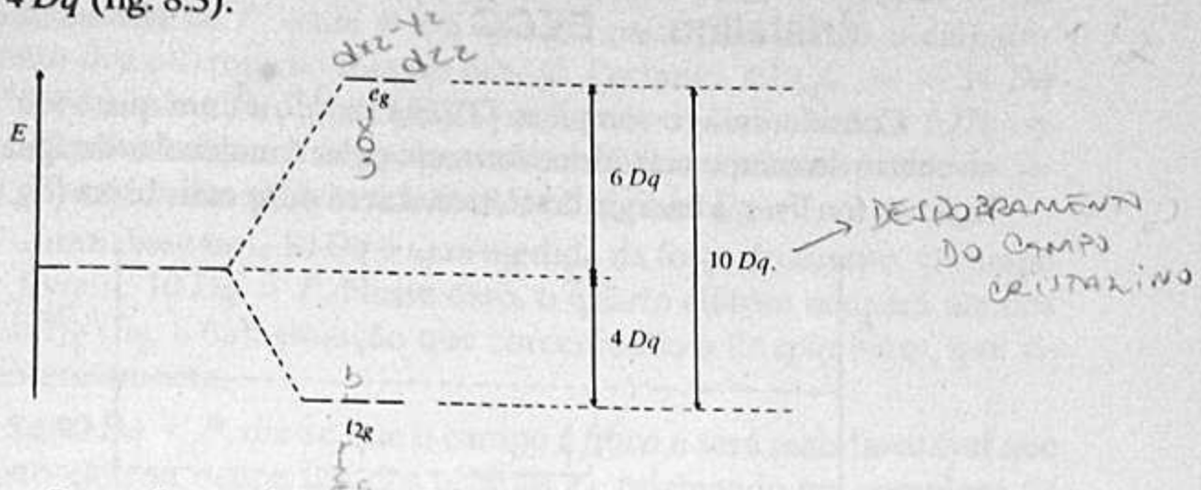


Figura 8.3. Remoção parcial da degeneração dos orbitais d em um campo octaédrico.

O valor numérico da energia que corresponde a 10 *Dq é uma medida da força do campo eletrostático*. Esse valor pode ser determinado a partir de dados espectrais, como veremos em breve. Em geral, ele é característico para cada complexo.

Que os OA's d_{xy}, d_{xz} e d_{yz} devam experimentar a mesma interação com os ligantes num campo octaédrico é bastante intuitivo à luz de suas simetrias (fig. 8.1). O mesmo não pode ser percebido com igual facilidade para os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}. Contudo, é um fato que, da resolução da equação de Schrödinger, resultam funções de onda correspondentes a 6 orbitais d, das quais apenas 5 são independentes. O orbital d_{z^2} é tomado como combinação linear dos OA's $d_{z^2-x^2}$ e $d_{z^2-y^2}$, cada um dos três sendo equivalentes a $d_{x^2-y^2}$ (fig. 8.4).

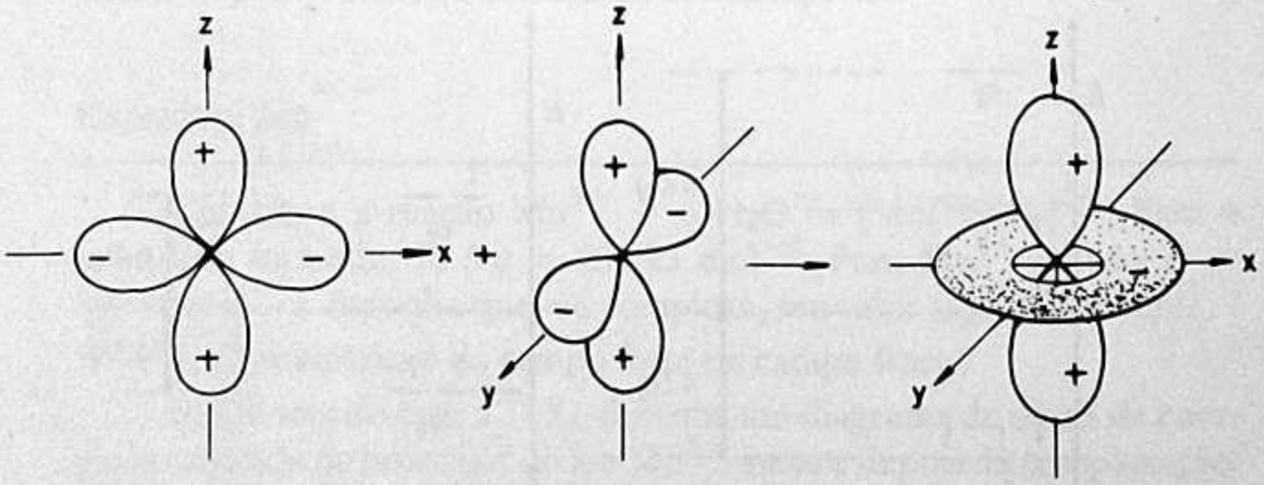


Figura 8.4. Combinação linear dos orbitais $d_{z^2-x^2}$ e $d_{z^2-y^2}$, formando o orbital d_{z^2}.

8.3 Energia de estabilização do campo cristalino – EECC

Consideremos o complexo $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, d^1, em que o íon Ti^{3+} está no centro do campo octaédrico formado pelas 6 moléculas de água. Com relação ao íon livre, a energia do elétron *d* será 4 *Dq* mais baixa (fig. 8.5):

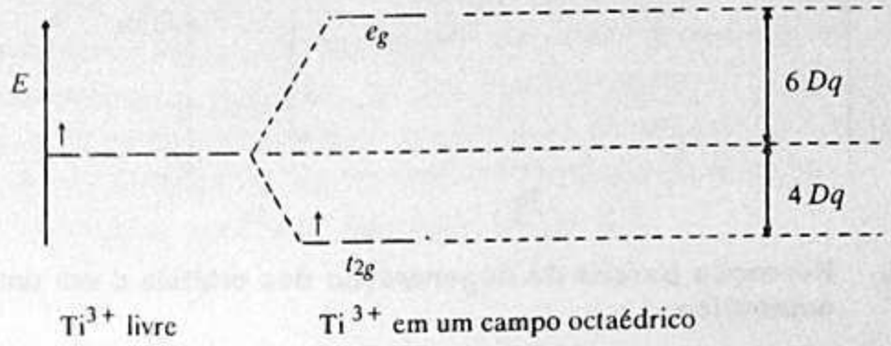


Figura 8.5. Ti^{3+}, d^1, livre e em um campo octaédrico.

Essa diferença de energia é denominada *energia de estabilização do campo cristalino,* EECC. Portanto, para o complexo $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, EECC = $-4\,Dq$. Considerando que, para esse íon, o valor experimental de 10 *Dq* é 240 kJ mol^{-1}, resulta que EECC = -96 kJ mol^{-1}, valor da mesma ordem de grandeza do que o de uma ligação química.

Para um complexo com configuração d^2, EECC = $2 \times (-4\,Dq) = -8\,Dq$; para um complexo com configuração d^3, EECC = $3 \times (-4\,Dq) = -12\,Dq$. A regra de Hund é obedecida nesses casos.

O que vai acontecer, porém, a um complexo com configuração d^4? Há, em princípio, duas alternativas: ou a regra de Hund deixa de prevalecer e o quarto elétron emparelha-se em um dos orbitais t_{2g} (fig. 8.6a), ou esse elétron vai ocupar um dos orbitais e_g (fig. 8.6b).

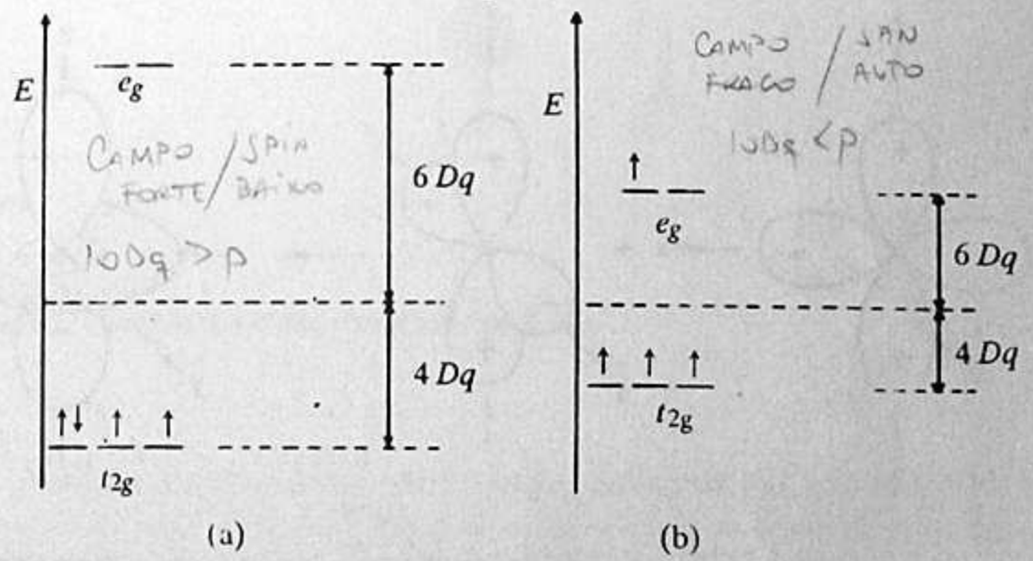


Figura 8.6. Diagramas de níveis de energia, segundo a TCC, para a configuração d^4, (a) campo forte, (b) campo fraco.

Na primeira alternativa, a EECC é igual a $4 \times (-4\,Dq) = -16\,Dq$, aumentada de P, onde P é a energia *gasta* para forçar o emparelhamento dos elétrons no mesmo orbital. Portanto, EECC $= -16\,Dq + P$. Na segunda alternativa, EECC $= 3 \times (-4\,Dq) + 1 \times 6\,Dq = -6\,Dq$. A situação energeticamente mais favorável será preferida. Isso vai depender dos valores relativos de P e de $10\,Dq$.

Como dissemos, $10\,Dq$ é uma medida da força do campo. O campo é dito *forte* se $10\,Dq > P$. Nesse caso, o quarto elétron ocupará um dos orbitais t_{2g} (fig. 8.6a), situação que corresponde à de *spin baixo*, que vimos anteriormente.

Se $10\,Dq < P$, diz-se que o campo é *fraco* e será mais favorável que o quarto elétron ocupe um dos orbitais e_g, originando um complexo de *spin alto* (fig. 8.6b).

Exercício 8.5

Utilizando o modelo da TCC, faça diagramas de níveis de energia para os íons: a) $[Fe(dipy)_3]^{2+}$ (spin baixo) ; b) $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ (spin alto).

Em breve, daremos um exemplo de como o valor da energia que corresponde a $10\,Dq$ pode ser obtido a partir do espectro do complexo. As energias de emparelhamento, por outro lado, podem ser aproximadamente estimadas dos espectros dos íons gasosos. Nos complexos, elas são de 10 a 30% menores, devido à expansão das nuvens eletrônicas que ocorre quando se dá a complexação. A Tab. 8.1 relaciona alguns valores numéricos de energias correspondentes a $10\,Dq$ e a P, envolvendo complexos octaédricos, bem como os spins previstos e observados dessas espécies.

Exercício 8.6

Considere a reação $Mn^{3+} + 6\,H_2O \rightarrow [Mn(H_2O)_6]^{3+}$. Para o complexo formado, $10\,Dq = 250$ kJ mol^{-1}. Para Mn^{3+} gasoso, $P = 300$ kJ mol^{-1}; suponha que, no complexo, seu valor seja 20% menor.

a) O complexo é de campo forte ou campo fraco?

b) De acordo com a TCC, desenhe um diagrama de níveis de energia mostrando os orbitais d do íon Mn^{3+} antes e depois da complexação. Faça as respectivas distribuições eletrônicas.

c) Calcule, em kJ mol^{-1}, a EECC envolvida na formação do complexo.

Tabela 8.1. Desdobramentos do campo cristalino e energias de emparelhamento para alguns íons metálicos.

config.	íon	P/kJ mol^{-1}	ligantes	10 Dq/kJ mol^{-1}	spin previsto	spin observado
d^5	Mn^{2+}	290	$6\ Cl^-$	90	alto	alto
			$6\ H_2O$	100	alto	alto
			$6\ CN^-$	360	baixo	baixo
d^5	Fe^{3+}	360	$6\ Cl^-$	130	alto	alto
			$6\ H_2O$	170	alto	alto
			$6\ CN^-$	420	baixo	baixo
d^6	Fe^{2+}	230	$6\ H_2O$	120	alto	alto
			$6\ CN^-$	390	baixo	baixo
d^6	Co^{3+}	280	$6\ H_2O$	250	baixo	baixo
			3 en	280	baixo	baixo
			$6\ CN^-$	410	baixo	baixo

Consideremos agora o exemplo de um complexo de configuração d^7, submetido a um campo fraco. As configurações do íon e do complexo octaédrico estão representadas na fig. 8.7.

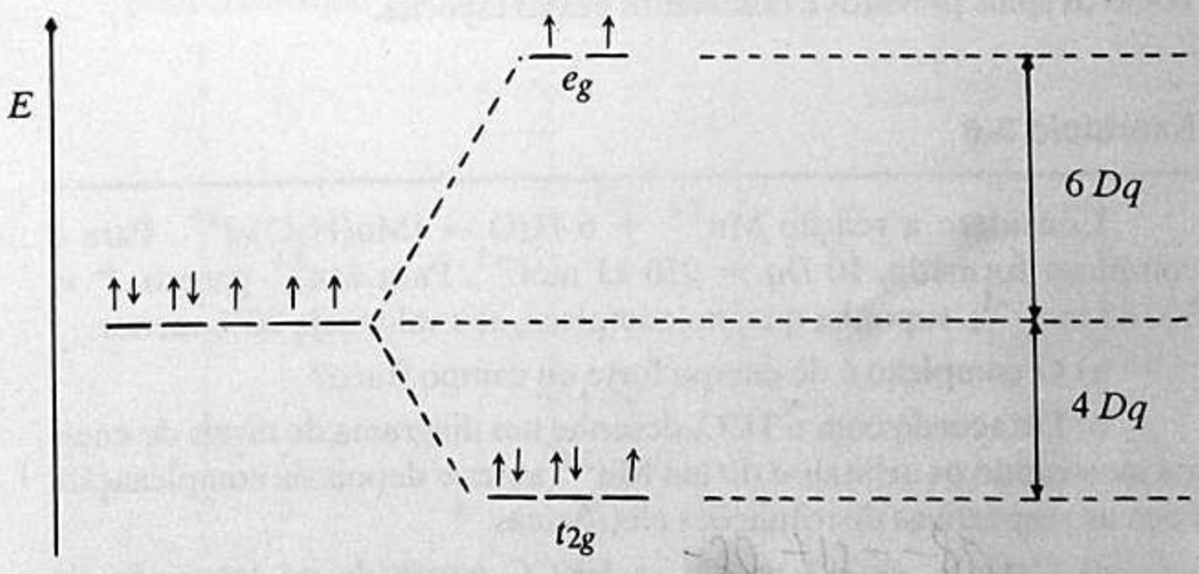


Figura 8.7. Íon d^7 livre e em um campo octaédrico fraco.

Em termos de Dq, quanto vale a EECC para esse complexo? Como vimos, a EECC é a *diferença* de energia resultante de os elétrons virem a ocupar orbitais mais estáveis no *complexo* do que os orbitais que eram ocupados no *íon livre*. Para a configuração d^7, a EFCC será dada por

$$\text{EECC} = [5 \times (-4\,Dq) + 2 \times 6\,Dq + 2P] - [0\,Dq + 2P] = -8\,Dq.$$
(campo octaédrico) (íon livre)

Convém notar que a EECC será sempre *negativa* ou, na pior hipótese, nula, uma vez que é uma energia de *estabilização*. A energia de emparelhamento, ao contrário, é sempre *positiva*.

Exercício 8.7

Calcule a EECC para cada um dos seguintes complexos: a) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$; b) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$; c) $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$; d) $[Ni(dipy)_3]^{2+}$. O complexo de ferro é paramagnético na extensão de 5 elétrons e, o de rutênio, na extensão de 1 elétron.

A Tab. 8.2 relaciona, em termos de Dq, as EECC's para campos fraco e forte, de simetria octaédrica, bem como o número de elétrons desemparelhados, para as configurações de d^1 a d^{10}. É claro que uma EECC de, por exemplo, $-4\,Dq$ em um campo fraco, corresponde a uma estabilização menor (*menor* número de kJ mol^{-1}) do que uma de $-4\,Dq$ em um campo forte.

Tabela 8.2. Energias de estabilização do campo cristalino de complexos octaédricos.

campo fraco				campo forte			
d^n	configuração	elétrons desemparelhados	EECC	d^n	configuração	elétrons desemparelhados	EECC
d^1	t_{2g}^1	1	$-4\,Dq$	d^1	t_{2g}^1	1	$-4\,Dq$
d^2	t_{2g}^2	2	$-8\,Dq$	d^2	t_{2g}^2	2	$-8\,Dq$
d^3	t_{2g}^3	3	$-12\,Dq$	d^3	t_{2g}^3	3	$-12\,Dq$
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	$-6\,Dq$	d^4	t_{2g}^4	2	$-16\,Dq + P$
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	$0\,Dq$	d^5	t_{2g}^5	1	$-20\,Dq + 2P$
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	$-4\,Dq$	d^6	t_{2g}^6	0	$-24\,Dq + 2P$
d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	$-8\,Dq$	d^7	$t_{2g}^6 e_g^1$	1	$-18\,Dq + P$
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$-12\,Dq$	d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$-12\,Dq$
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$-6\,Dq$	d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$-6\,Dq$
d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$0\,Dq$	d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$0\,Dq$

É importante salientar que a EECC pode fornecer uma estabilização *adicional* ao complexo metálico, mas que, de modo algum, ela é essencial para sua formação. Se fosse, não haveria complexos de configuração d^5, campo fraco, como alguns de Fe^{3+}, ou complexos de configuração d^{10}, como os de Zn^{2+}, ou complexos de não-metais, situações em que EECC = 0.

8.4 Determinação da energia correspondente a 10 Dq

Veremos agora como pode ser determinado o valor da energia que corresponde a 10 *Dq*. Consideraremos o caso mais simples de um complexo com configuração d^1, como $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. A energia necessária para promover o elétron do estado fundamental $t_{2g}^1 e_g^0$ para o estado excitado $t_{2g}^0 e_g^1$ (fig. 8.5) é, por definição, 10 *Dq*. Seu valor pode ser obtido através do *espectro de absorção* do composto (fig. 8.8), que mostra a quantidade de radiação eletromagnética que é absorvida por uma amostra, em função do comprimento de onda.[2]

Ao contrário dos espectros atômicos, constituídos por raias, os espectros de absorção são formados por bandas largas, que abrangem diferentes estados vibracionais da espécie.

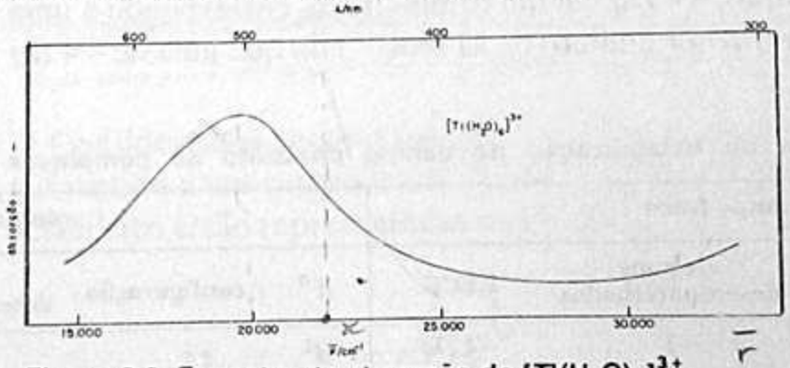


Figura 8.8. Espectro de absorção de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

Vê-se que a absorção máxima de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ situa-se aproximadamente 20.000 cm^{-1}, o que indica que a energia correspondente é a energia de promoção do elétron. Isso significa que 10 *Dq* = 20.000 cm^{-1} = 240 kJ mol^{-1}, valor comparável aos de energias de ligações químicas comuns.

Para muitos complexos de metais de transição, o valor de 10 *Dq* corresponde a radiação na região do *visível*, o que justifica as cores variadas que a maioria desses compostos apresenta. Expliquemos brevemente esse aspecto.

Vimos, no Cap. 4, que a luz visível consiste de radiação eletromagnética, cujos comprimentos de onda situam-se na faixa de 700 a 400 nm (freqüências de 14.300 a 25.000 cm^{-1}) (fig. 4.3b). A cor de uma

2. Nas abscissas dos espectros de absorção, além do comprimento de onda λ, é também comum o uso do **número de onda**, $\bar{\nu}$, definido por $\bar{\nu} = 1/\lambda$ e medido em cm^{-1}.

substância, iluminada por luz branca, resulta da *soma* das componentes da luz que ela *não* absorve. Se ela absorver toda a radiação incidente, ela se nos apresenta como preta; se não absorver nenhuma, será branca. Uma substância será verde se absorver todas as cores, exceto o verde.

Todavia, devem ser ainda consideradas as *cores complementares*. Uma substância também se apresentará como verde se *apenas* a cor vermelha *for* absorvida. Diz-se, então, que verde e vermelho são cores complementares. Uma substância que apenas absorva o verde apresenta a cor vermelha.

A fig. 8.9 esquematiza a chamada roda das cores. O vermelho, o amarelo e o azul são as cores primárias; a mistura de duas dessas cores produz a cor que, na roda, está entre elas. As cores complementares situam-se em posições opostas.

Assim, a banda de absorção de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, na região do verde-amarelo, faz com que esse complexo exiba a cor complementar correspondente, o violeta.

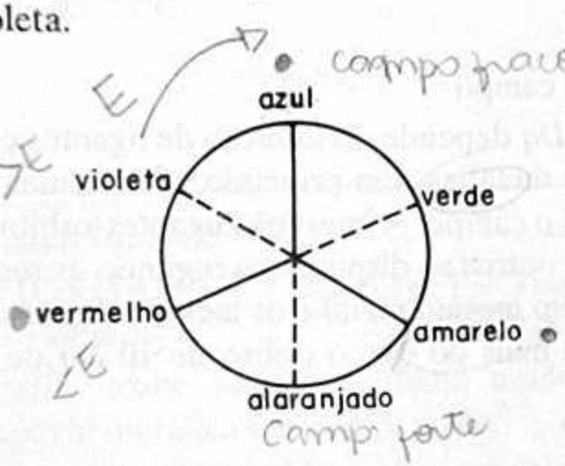


Figura 8.9. Desenho esquemático da roda das cores.

Exercício 8.8

Na região visível do espectro, o íon *trans*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ apresenta uma banda a 15.600 cm^{-1} (região do vermelho). Qual é a cor desse íon complexo?

Muitas pedras preciosas e semi-preciosas devem suas cores brilhantes a íons de metais de transição. Por exemplo, o córindon, Al_2O_3, quando puro, é incolor. Entretanto, traços de ferro dão-lhe a cor amarela, característica do topázio; o cromo proporciona-lhe a cor vermelha do rubi e o manganês, a púrpura da ametista.

Em geral, em complexos com configurações diferentes de d^1, há interações entre os elétrons, as quais provocam o aparecimento de outros níveis de energia, dificultando a interpretação dos espectros e a ob-

tenção dos valores de 10 *Dq*. Não prosseguiremos com esse assunto, pois, se bem que muito interessante, foge ao escopo de nosso texto.

8.5 Fatores que influenciam o valor numérico de 10 Dq

Qual é a *razão* de existirem complexos de spin baixo e de spin alto? Essa é uma das questões que não pudemos responder através da TLV, mas que a TCC explica em um número significativo de casos. Para isso, devemos analisar os fatores de que depende o valor numérico de 10 *Dq* em um complexo metálico.

São quatro esses fatores: simetria do campo de ligantes, número de oxidação do metal, o período do metal na classificação periódica e a natureza do ligante.

a) Simetria do campo

O valor de 10 *Dq* depende do número de ligantes e de seu arranjo em torno da espécie metálica. Em princípio, quanto maior o número de ligantes, mais forte é o campo. A interação ligantes-orbitais será também maior quando uns e outros se dispuserem segundo as mesmas direções. Por exemplo, para um mesmo metal e os mesmos ligantes, 10 *Dq* de um campo octaédrico é mais do que o dobro de 10 *Dq* de um campo tetraédrico.[3]

b) Número de oxidação do metal

Uma carga positiva elevada no íon metálico fará com que ele atraia fortemente os ligantes aniônicos ou polares, aumentando assim a interação eletrostática entre eles e os elétrons nos orbitais *d*. Isso significa que, quanto maior for o número de oxidação do íon metálico, maior o valor de 10 *Dq*, como está exemplificado na Tab. 8.1. Um número de oxidação 3+ já é bastante elevado, de modo que os complexos desses íons são de spin baixo na maioria dos casos.

c) Período do metal

O valor de 10 *Dq* aumenta significativamente quando se passa de um período a outro na classificação periódica. Por isso, a maioria dos complexos do 2º e 3º períodos de transição são de spin baixo.

d) Natureza do ligante

Ligantes diferentes desdobram o campo em extensões diferentes. *Experimentalmente*, foi possível ordenar um grande número de ligantes

3. Discutiremos, mais adiante, campos de simetria diferente da octaédrica.

de acordo com os valores crescentes de 10 Dq. A série obtida recebeu o nome de *série espectroquímica*, uma parte da qual é dada a seguir:

$$I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < ox < H_2O <$$
$$py \approx NH_3 < en < dipy < NO_2^- < CN^- < CO.$$

CAMP. FRACO
CAMP. FORTE

Nessa série, o íon I^- é o ligante de campo mais fraco e a molécula de CO, o de campo mais forte. Na Tab. 8.1, pode-se ver que, de fato, para complexos de um dado íon, os valores de 10 Dq variam de acordo com a posição do ligante na série espectroquímica.

Se bem que a ordenação dos íons haletos é aquela esperada com base no modelo eletrostático (a densidade de carga aumenta de I^- para F^-), o conjunto da série espectroquímica não pode ser explicado apenas nesses termos. Na verdade, a covalência desempenha um papel importante, que é ignorado na TCC.

Exercício 8.9

a) Simetria
b) Número

Racionalize em termos da TCC:

a) 10 Dq de $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ e $[Co(CN)_6]^{3-}$ são iguais a, respectivamente, 250 e 410 kJ mol^{-1}.

b) $[Mn(CN)_6]^{4-}$ exibe paramagnetismo muito menor do que $[Mn(py)_6]^{2+}$. A espécie metálica em ambos é Mn^{2+}.

c) O complexo $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ é diamagnético, ao passo que $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ é paramagnético. Co^{3+} e Fe^{2+} são isoeletrônicos.

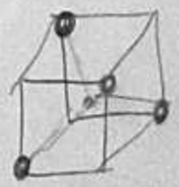
d) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ é diamagnético e $[CoF_6]^{3-}$ é paramagnético.

e) 10 Dq de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ é igual a 240 kJ mol^{-1}; 10 Dq de $[ReF_6]$ é igual a 390 kJ mol^{-1}. Tanto Ti^{3+} quanto Re^{6+} possuem a configuração d^1.

$3d^1$ $5d^1$

f) $[Ti(NH_3)_6]^{3+}$ absorve luz de freqüência mais alta do que $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

8.6 Complexos tetraédricos



Para melhor visualizar a coordenação tetraédrica, podemos imaginá-la como derivada da coordenação cúbica, em que apenas quatro ligantes se aproximam do íon metálico segundo os vértices alternados do cubo. É conveniente escolher os eixos coordenados de tal forma que eles passem exatamente pelos centros das faces do cubo e, portanto, pelos centros das arestas do tetraedro que resulta (fig. 8.10).

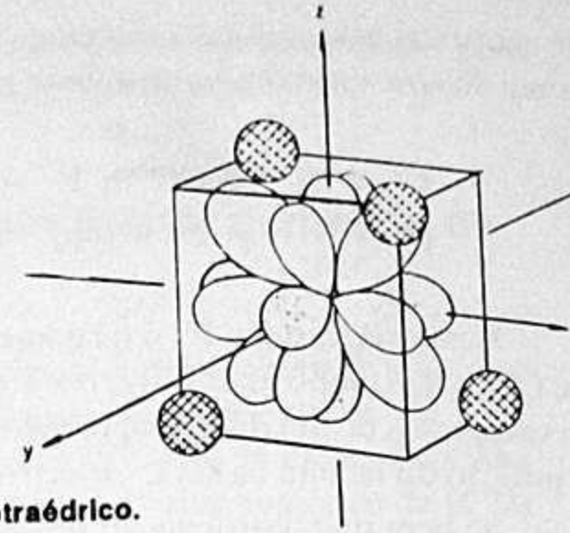


Figura 8.10. Orbitais d em um campo tetraédrico.

Pode-se perceber que nenhum dos ligantes está exatamente na direção dos orbitais. Entretanto, eles se aproximam mais de d_{xy}, d_{xz} e d_{yz} do que de $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}, do que resulta uma remoção parcial da degeneração desses OA's. O diagrama de níveis de energia correspondente (fig. 8.11) é o inverso daquele da coordenação octaédrica.

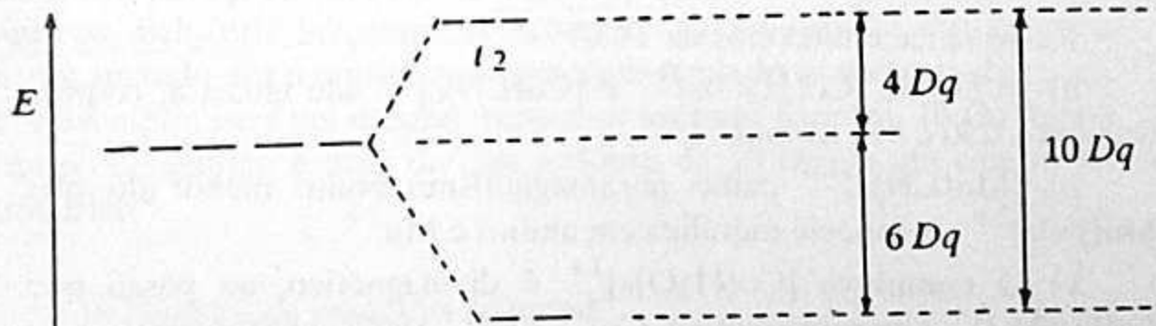


Figura 8.11. Remoção parcial da degeneração dos orbitais d em um campo tetraédrico.[4]

Não só porque, em relação aos seis ligantes do campo octaédrico, agora existem apenas quatro, mas também pelo fato de esses ligantes não estarem diretamente na direção dos orbitais, o desdobramento do campo cristalino é menor. Pode-se mostrar que $10\,Dq_t = (\frac{4}{9})10\,Dq_o$, onde os índices t e o referem-se aos campos tetraédrico e octaédrico, respectivamente.

Decorre disso que o desdobramento do campo cristalino é menos importante em complexos tetraédricos. Esses, até hoje, só foram encontrados com *spin alto*. Portanto, a EECC máxima, que ocorre com a configuração d^2, é igual a $2 \times (-6\,Dq) = -12\,Dq$. Esse valor, multi-

4. O índice inferior g, que apareceu em e_g e t_{2g} no campo octaédrico, só é usado quando o campo possui um centro de simetria. Isso não acontece no campo tetraédrico.

plicado por $\frac{4}{9}$ para ser convertido à mesma escala de um campo octaédrico, é igual a apenas 5,3 Dq, inferior à maioria das EECC's octaédricas.

Exercício 8.10

Construa, para complexos tetraédricos, uma tabela semelhante à Tab. 8.2. Lembre-se de que apenas a situação de campo fraco já foi observada experimentalmente.

A coordenação tetraédrica não é esperada se complexos octaédricos ou quadráticos planos[5] forem favorecidos pela EECC. Assim, ela é mais provável quando EECC = 0, ou seja, com complexos de não-metais ou de metais típicos e com complexos de metais de transição com configurações d^0, d^5 (spin alto) e d^{10}. Alguns exemplos são $[BF_4]^-$, $[AlCl_4]^-$, $[MnO_4]^-$, $[FeCl_4]^-$ e $[ZnCl_4]^{2-}$.

Por outro lado, na medida em que o arranjo tetraédrico é o que proporciona repulsão mínima ligante-ligante para NC = 4, ele vai ser favorecido em casos de ligantes grandes ou de carga negativa elevada, entre os quais se incluem os íons Cl^- e O^{2-}. Dessa forma, são tetraédricos os íons $[FeO_4]^{2-}$, $[CoCl_4]^{2-}$ e $[NiCl_4]^{2-}$, d^2, d^7 e d^8, respectivamente.

8.7 Distorções tetragonais da geometria octaédrica

Quando a distância metal-ligante, segundo o eixo z, é diferente das distâncias segundo os outros dois eixos, diz-se que o complexo sofreu uma *distorção tetragonal* da geometria octaédrica. Em geral, essas distorções não são favorecidas, pois diminuem a energia de ligação metal-ligantes. Entretanto, como veremos, elas provocam um desdobramento secundário dos orbitais d, do que pode resultar uma energia de estabilização extra para o complexo. Nessa circunstância, uma distorção tetragonal pode ocorrer.

Não é difícil perceber a origem da estabilidade adicional, conhecida como *efeito Jahn-Teller*. Suponhamos que, em um complexo octaédrico, os ligantes segundo o eixo z estejam um pouco mais afastados, correspondendo, pois, a um complexo alongado nessa direção. A interação eletrostática entre os ligantes e os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} *não* será mais a mesma, uma vez que d_{z^2} tem uma forte componente segundo o ei-

5. A serem discutidos em breve.

xo z, enquanto $d_{x^2-y^2}$ tem uma componente nula nessa direção, pois dispõe-se segundo o plano xy.

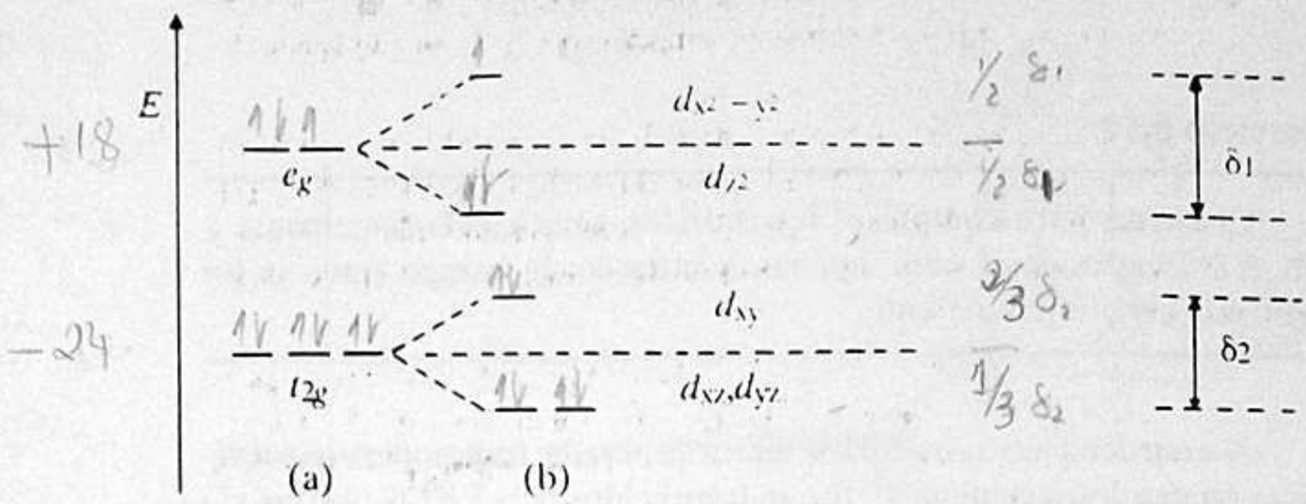


Figura 8.12. Desdobramento dos orbitais d: a) campo octaédrico perfeito, b) campo tetragonal, alongamento segundo z.

Resulta, como ilustrado na fig. 8.12, que a degeneração desses orbitais é removida. Em relação ao nível de energia de e_g, a energia de d_{z^2} diminui de $\frac{1}{2}\delta_1$: com o afastamento dos ligantes do eixo z, fica menor a interação entre ligantes e orbitais nessa direção. A energia de $d_{x^2-y^2}$ aumenta de idêntica quantia, mantendo constante a energia média desses dois orbitais.

Ocorre simultaneamente uma remoção *parcial* da degeneração dos orbitais t_{2g}. Os orbitais d_{xz} e d_{yz}, com componentes segundo o eixo z, são relativamente estabilizados ($\frac{1}{3}\delta_2$) em relação à energia de t_{2g}, enquanto o orbital d_{xy} é instabilizado ($\frac{2}{3}\delta_2$).

Se, em vez de alongamento, houver uma compressão ao longo do eixo z, o desdobramento secundário dos orbitais d será exatamente o inverso desse que acabamos de discutir (fig. 8.13).

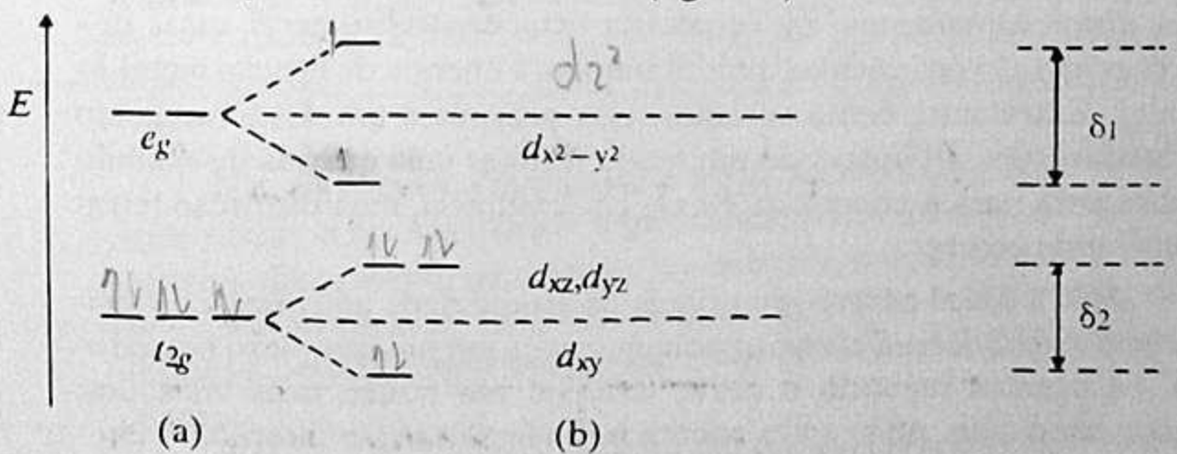


Figura 8.13. Desdobramento dos orbitais d: a) campo octaédrico perfeito, b) campo tetragonal, compressão segundo z.

Em qualquer caso, os orbitais t_{2g} são *menos* afetados pela distorção ($\delta_2 < \delta_1$), pois não estão dirigidos na direção dos ligantes. É também importante notar que tanto δ_1 quanto δ_2 são bem menores do que $10\,Dq$.

Vejamos exemplos de como a distorção tetragonal pode conferir uma estabilização extra. Foi verificado, por difração de raios X, que um grande número de complexos d^9 de Cu^{2+} tem, em um plano, quatro distâncias metal-ligante menores e, numa direção perpendicular, duas outras maiores.

Consideremos o íon $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$. Se ele fosse um octaedro perfeito, o preenchimento do diagrama da fig. 8.12a mostraria que EECC = $= -6\,Dq$ (fig. 8.14a). Na verdade, esse complexo é alongado (4 NH_3 a 207 pm do íon central e 2 NH_3 a 262 pm), de modo que sua EECC deve ser calculada a partir do diagrama da fig. 8.12b, o qual mostra (fig. 8.14b) que a EECC é $\frac{1}{2}\delta_1$ mais baixa: $EECC = -6\,Dq - \frac{1}{2}\delta_1$.

Não é difícil perceber que, quando *cada um* dos orbitais e_g e/ou t_{2g} tem o *mesmo número* de elétrons (configurações d^0, d^3, d^5 spin alto, d^6 spin baixo, d^8 e d^{10}), não ocorre distorção de Jahn-Teller, pois não há aumento de estabilidade. Por outro lado, nem todas as distorções de Jahn-Teller previstas já foram observadas experimentalmente.

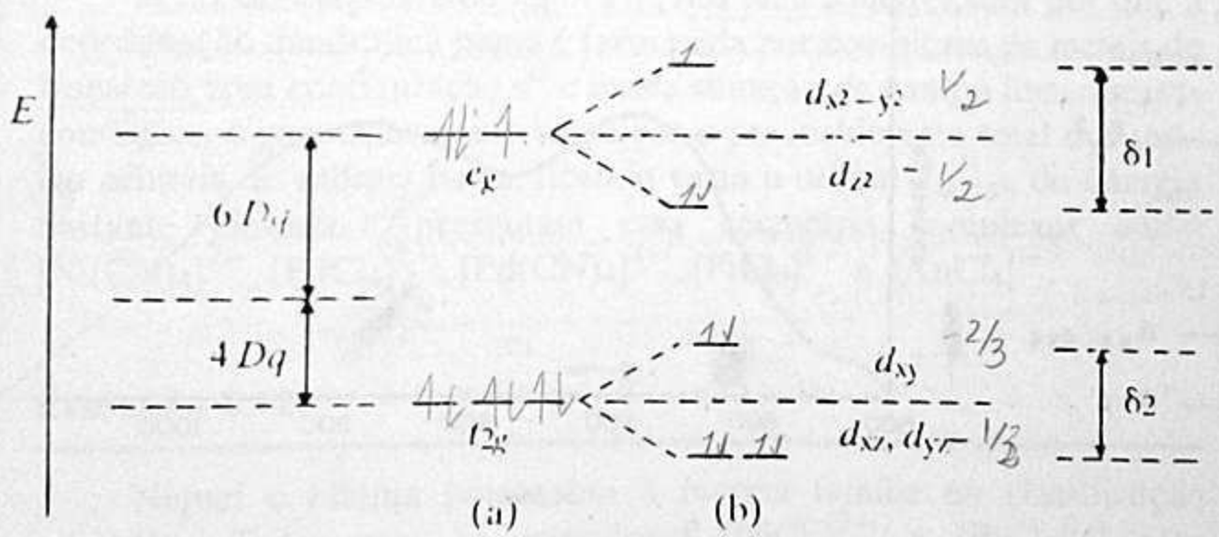


Figura 8.14. Configuração eletrônica do íon Cu^{2+}: a) campo octaédrico perfeito, b) campo tetragonal, alongamento segundo z.

Exercício 8.11

Utilizando os diagramas a e b da fig. 8.13, calcule as EECC's de complexos cujos íons metálicos possuam as seguintes configurações: d^1, d^4 (spin alto), d^6 (spin baixo), e d^8. Em quais casos poderia ser esperado o efeito Jahn-Teller?

Vejamos agora como evidências espectroscópicas também podem comprovar a presença de uma distorção tetragonal. Consideremos, de novo, o complexo $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, cuja configuração eletrônica, d^1, faz com que sejam previstos desdobramentos tanto do nível t_{2g}, quanto do nível e_g. A distorção de Jahn-Teller, nesse caso, será no sentido de uma compressão ao longo do eixo z (fig. 8.13b).[6]

A fig. 8.15 mostra as três transições possíveis do estado fundamental para os estados excitados. A primeira transição, de energia extremamente baixa, não é normalmente observada. As duas outras têm uma pequena diferença de energia (igual a δ_1), de forma que os dois picos correspondentes vão superpor-se parcialmente no espectro, originando uma banda assimétrica (fig. 8.8).

Em outros complexos, como no íon $[CoF_6]^{3-}$, a separação dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} no estado excitado é maior e podem ser distinguidos dois picos diferentes no espectro (fig. 8.16).

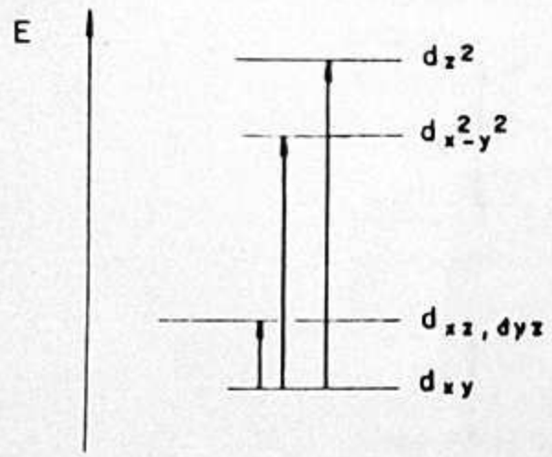


Figura 8.15. Transições eletrônicas em $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

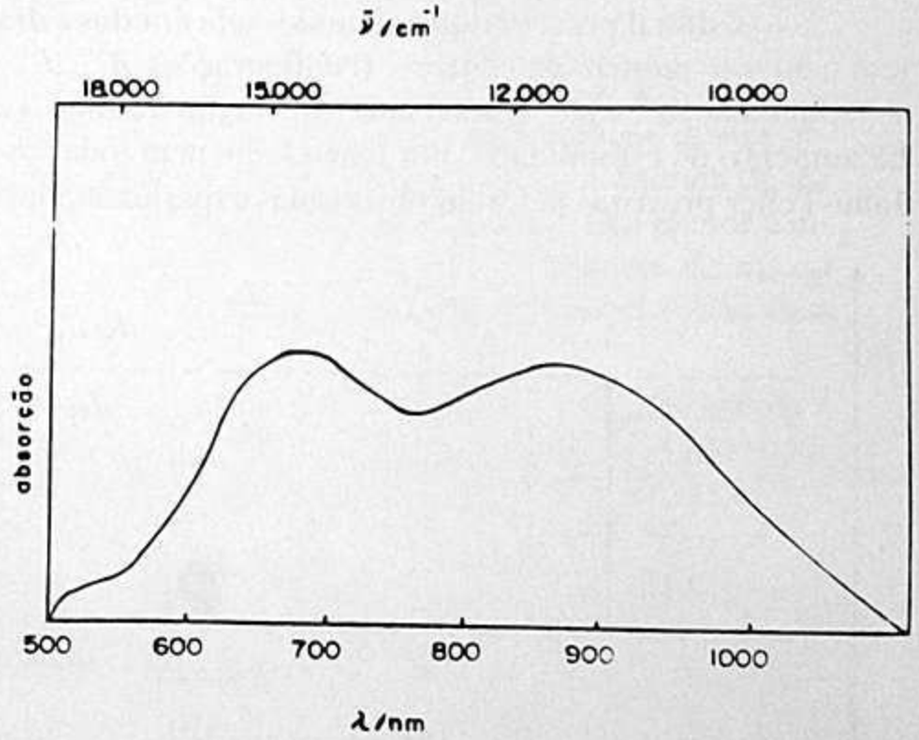


Figura 8.16. Espectro de absorção de $K_3[CoF_6]$. [Reproduzido, com permissão, de F. A. Cotton & M. D. Meyers, *J. Am. Chem. Soc.*, 82: 5023, 1960. Copyright (c) 1960, American Chemical Society].

8.8. Complexos quadráticos planos

A TCC considera a coordenação quadrática plana como um caso extremo de distorção tetragonal, em que os ligantes segundo o eixo z são removidos para o infinito. A fig. 8.17 ilustra o desdobramento dos níveis de energia em um campo tetragonal, até essa situação limite.

6. A compressão dá uma estabilidade extra de $\frac{2}{3}\,\delta_2$, ao passo que o alongamento só daria $\frac{1}{3}\,\delta_2$.

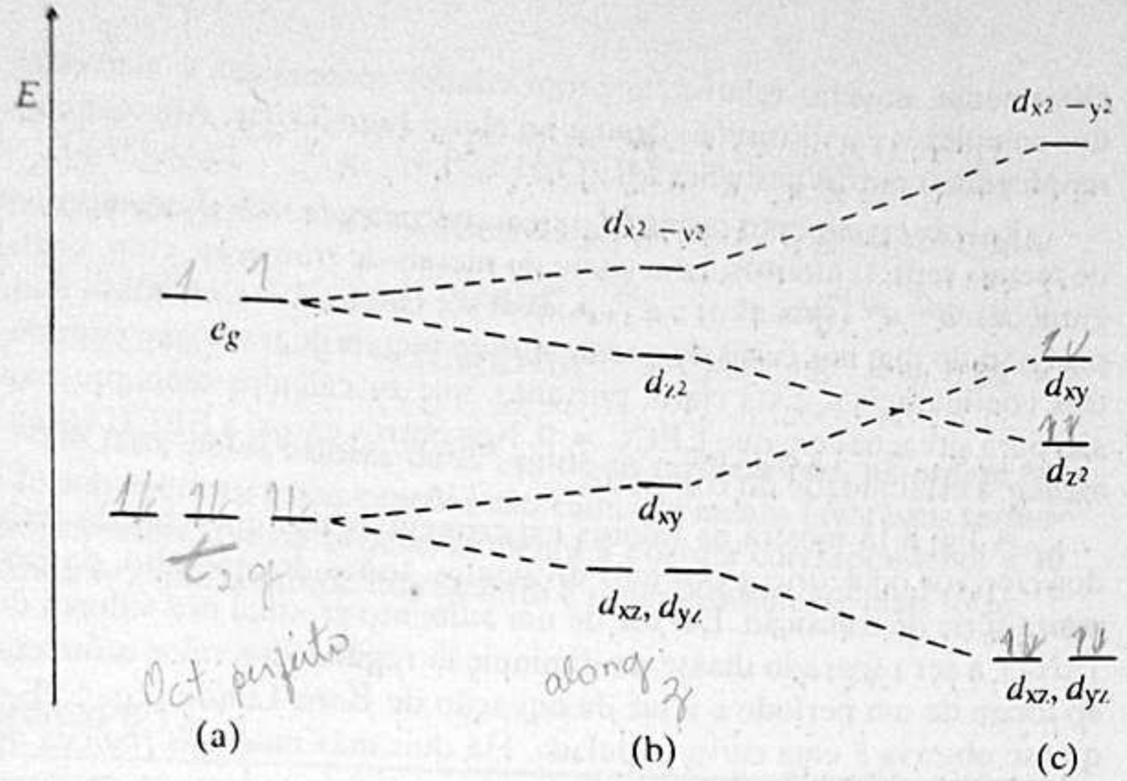


Figura 8.17. Desdobramento dos orbitais d: a) campo octaédrico perfeito, b) campo tetragonal, alongamento segundo z, c) situação limite, complexo quadrático plano.

À luz do diagrama da fig. 8.17c, fica fácil compreender por que a coordenação quadrática plana é favorecida por complexos de metais de transição com configuração d^8 e numa situação de campo forte: nessas condições, é particularmente vantajoso o preenchimento total dos quatro orbitais de energia baixa, ficando vazio o orbital $d_{x^2-y^2}$, de energia bastante elevada. Apresentam essa geometria complexos como $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[PdCl_4]^{2-}$, $[Pd(CN)_4]^{2-}$, $[PtCl_4]^{2-}$ e $[AuCl_4]^-$.

Exercício 8.12

Níquel e platina pertencem à mesma família na classificação periódica. Entretanto, os complexos $[NiCl_4]^{2-}$ e $[PtCl_4]^{2-}$ têm geometrias, cores e propriedades magnéticas diferentes. Racionalize essas observações através de argumentos da TCC.

8.9 Evidências termodinâmicas e estruturais para a EECC

Já discutimos algumas evidências experimentais que suportam o conceito de energia de estabilização do campo cristalino: espe-

cificamente, aquelas relativas a propriedades magnéticas e espectrais dos complexos e a distorções ligadas ao efeito Jahn-Teller. Apresentaremos algumas outras nesta Seção.

Foi observado, por exemplo, que as *energias de rede* de compostos de metais representativos, bem como de metais de transição com configurações d^0, d^5 (spin alto) e d^{10}, podem ser calculadas com muito mais precisão do que nos casos de compostos de metais de transição com outras configurações. Está claro, portanto, que os cálculos mais precisos são para situações em que EECC = 0. Nos outros casos, a EECC vai *aumentar* a estabilidade do composto.

A fig. 8.18 mostra os valores experimentais das energias de rede dos cloretos octaédricos dos íons divalentes, todos de spin alto, da primeira série de transição. Em vez de um aumento gradual nos valores de $|\Delta H_r^e|$ a ser esperado diante da diminuição regular dos raios atômicos ao longo de um período e à luz da equação de Born-Landé (eq. 5.9), o que se observa é uma curva ondulada. Há dois máximos, nas regiões de V^{2+} (d^3) e Ni^{2+} (d^8), cujas configurações correspondem às maiores EECC's (Tab. 8.2).

Se as EECC's forem subtraídas dos valores experimentais das energias de rede, os pontos resultantes se disporiam, dentro dos erros experimentais, na linha tracejada da fig. 8.18.

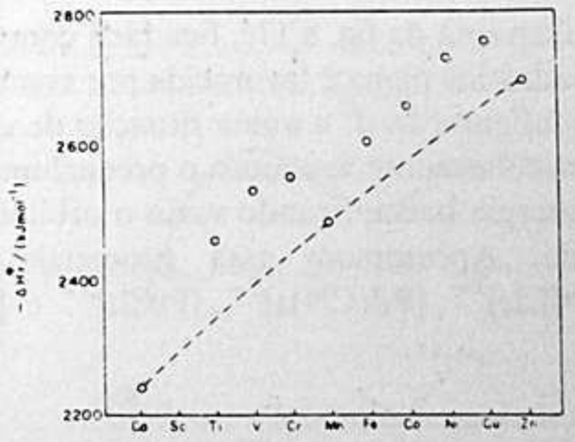


Figura 8.18. Energias de rede dos cloretos dos íons divalentes da primeira série de transição.

Uma outra evidência experimental para a EECC é obtida quando se analisa a *estabilidade termodinâmica* de certos estados de oxidação. Consideremos, por exemplo, as reduções de complexos de Co(III) (d^6, spin baixo) para Co(II) (d^7, spin alto).

Essas reduções *não são favorecidas* pela EECC, pois essa passa de $-24Dq + 2P$ para $-8Dq$. Diante disso, quanto maior a energia correspondente a $10\,Dq$, maior a perda de estabilidade e menos favorecida será a redução:

$$[Co(H_2O)_6]^{3+} + e^- \rightarrow [Co(H_2O)_6]^{2+} \quad ; E^\ominus = 1{,}84\ V$$

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e^- \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+} \quad ; E^\ominus = -\ 0{,}26\ V$$

$$[Co(en)_3]^{3+} + e^- \rightarrow [Co(en)_3]^{2+} \quad ; E^\ominus = -\ 0{,}10\ V$$

$$[Co(CN)_6]^{3-} + e^- \rightarrow [Co(CN)_5]^{3-} + CN^- \quad ; E^\ominus = -\ 0{,}83\ V.$$

De fato, pelos valores de $E^\ominus$, pode-se verificar que, na ordem em que foram escritas, essas reações são cada vez menos favoráveis termodinamicamente. Nessa ordem, aumenta a energia correspondente a 10 *Dq*, uma vez que o campo dos ligantes é progressivamente mais forte.

Exercício 8.13

Explique em que condições seria mais fácil oxidar o ouro, se na presença ou na ausência de um agente complexante como o íon CN^-.

Uma última evidência para a EECC que mencionaremos é de natureza estrutural. Ela se refere aos *raios iônicos* dos metais de transição. A fig. 8.19 é um gráfico dos valores dos raios de Sc^{3+} a Ga^{3+}, coordenação octaédrica, em função do número de elétrons *d*.

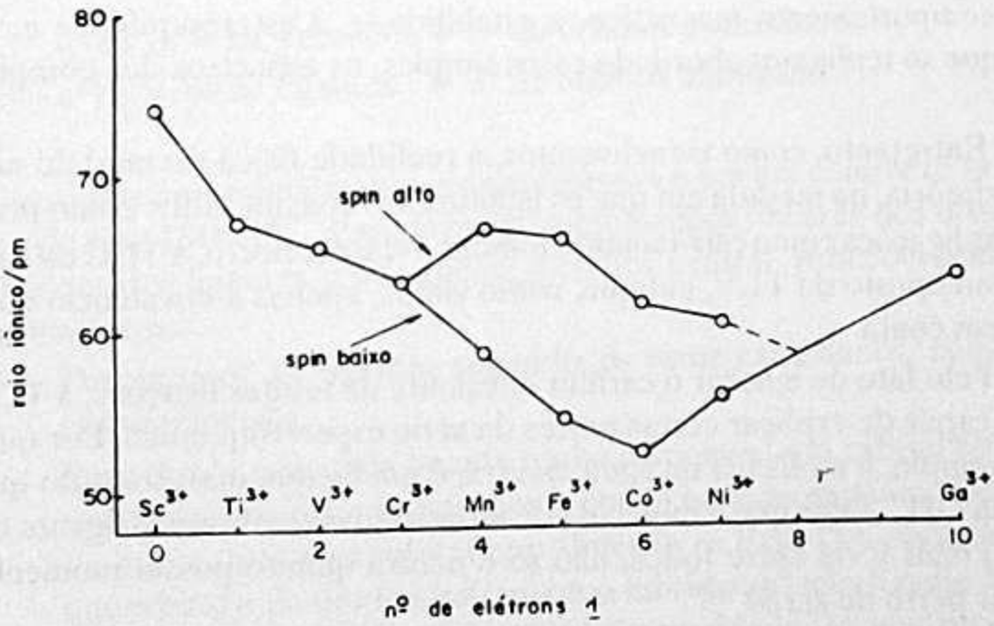


Figura 8.19. Raios dos íons trivalentes de Sc^{3+} a Ga^{3+} em função do número de elétrons d.

Como sabemos e, na verdade, mencionamos há pouco, uma primeira expectativa é a de que ocorra uma diminuição regular dos raios ao

longo de um período, à medida que Z, o número atômico, aumenta. Como se pode ver na fig. 8.19, isso acontece para os íons de Sc^{3+} a Co^{3+} (spin baixo), quando ocorre o preenchimento dos orbitais t_{2g}.

Entretanto, quando se passa a Ni^{3+}, o sétimo elétron forçosamente vai ocupar um dos orbitais do nível e_g, orientados na direção dos ligantes, tornando *maior* a repulsão eletrostática entre esses e o íon metálico. Isso se traduz por um *aumento* no raio iônico. Em complexos de spin alto, esse aumento ocorre com o quarto elétron, que entra no nível e_g.

Exercício 8.14

Utilizando argumentos da TCC, explique por que o raio de Co^{2+} é *maior* do que o de Fe^{2+} em complexos de spin baixo, porém é *menor* em complexos de spin alto.

8.10 TCC: considerações finais

Em nossa exposição da TCC, procuramos mostrar como ela explica o comportamento magnético, a estabilidade, a estereoquímica e, se bem que só tenhamos abordado casos simples, os espectros dos complexos.

Entretanto, como mencionamos, a realidade física do modelo não é satisfatória, na medida em que os ligantes são considerados como pontos e as ligações como estritamente iônicas. Nesse aspecto, a TCC está no extremo oposto da TLV, em que, como vimos, apenas a covalência é levada em conta.

Pelo fato de ignorar o caráter covalente de muitas ligações, a TCC não é capaz de explicar certas partes da série espectroquímica. Por que, por exemplo, a molécula de água, neutra, é um ligante mais forte do que o ânion OH^-? Por que a molécula de monóxido de carbono, o ligante de campo mais forte entre todos, não só é neutra quanto possui momento dipolar perto de zero?

Exercício 8.15

Compare as abordagens da TLV e da TCC para o íon complexo $[Co(en)_3]^{2+}$.

8.11 Teoria dos orbitais moleculares aplicada aos complexos

Não poderemos dar aqui mais do que uma breve introdução à teoria dos orbitais moleculares aplicada aos complexos. Através de diagramas de superfícies limites, tentaremos mostrar como são formadas ligações σ e π em complexos octaédricos e analisaremos os diagramas de níveis de energia correspondentes. Certamente teremos oportunidade de aplicar os princípios da TOM discutidos no Cap. 6.

A abordagem inicial é aquela mesma que usamos para espécies diatômicas, a qual pode ser assim resumida:

- Identificar os orbitais atômicos de valência.
- Decidir sobre a formação de orbitais moleculares *não-ligantes*, através de considerações sobre a *simetria* e sobre a *energia* dos OA's.
- Combinar os OA's restantes, de modo a obter um número máximo de OML's e os correspondentes OMAL's.

Como vimos anteriormente, não existe nenhuma restrição quanto ao número de orbitais moleculares não-ligantes, porém prevalecem as relações

nº de orbitais atômicos = nº de orbitais moleculares
nº de orbitais ligantes = nº de orbitais antiligantes .

Consideremos inicialmente apenas ligações σ em um complexo octaédrico do tipo $[ML_6]^{n+}$. Para fazer as combinações lineares dos orbitais atômicos dos ligantes e da espécie metálica central, procederemos da seguinte forma:

- Disporemos os ligantes segundo os eixos cartesianos, como convencionado.
- Suporemos que cada ligante tenha disponível um orbital atômico capaz de formar ligações σ com a espécie metálica. Diz-se, então, que esse orbital tem simetria σ. Esse OA pode ser um orbital *p* de um íon haleto, ou o híbrido sp^3 não-ligante da amônia, etc. Não há, no entanto, necessidade de nos preocuparmos com sua natureza precisa: o importante é que ele seja capaz de superposição *frontal* com um orbital do metal, de modo a formar uma ligação σ.
- Suporemos também que esses orbitais de simetria σ tenham energia apropriada.
- Resulta serem 15 os OA's de valência e, portanto, 15 o núme-

ro de OM's formados. Cada um dos 6 ligantes contribui com 1 orbital de simetria σ, no total de 6 orbitais. São 9 os OA's da espécie metálica que possuem energias razoáveis para formar ligações químicas: 1 orbital *ns*, 3 orbitais *np* e 5 orbitais $(n-1)\,d$. O total é, pois, $6 + 9 = 15$.

- Os OA's d_{xy}, d_{xz} e d_{yz}, dirigidos *entre* os ligantes, originam 3 orbitais moleculares *não-ligantes*. São nulas as superposições desses orbitais com os OA's de simetria σ ao longo dos eixos cartesianos (cf. fig. 6.13).
- Restam 12 OA's, a partir dos quais serão formados 6 OM's ligantes e 6 OM's antiligantes. As superposições positivas que levam à formação dos OML's estão ilustradas na fig. 8.20.

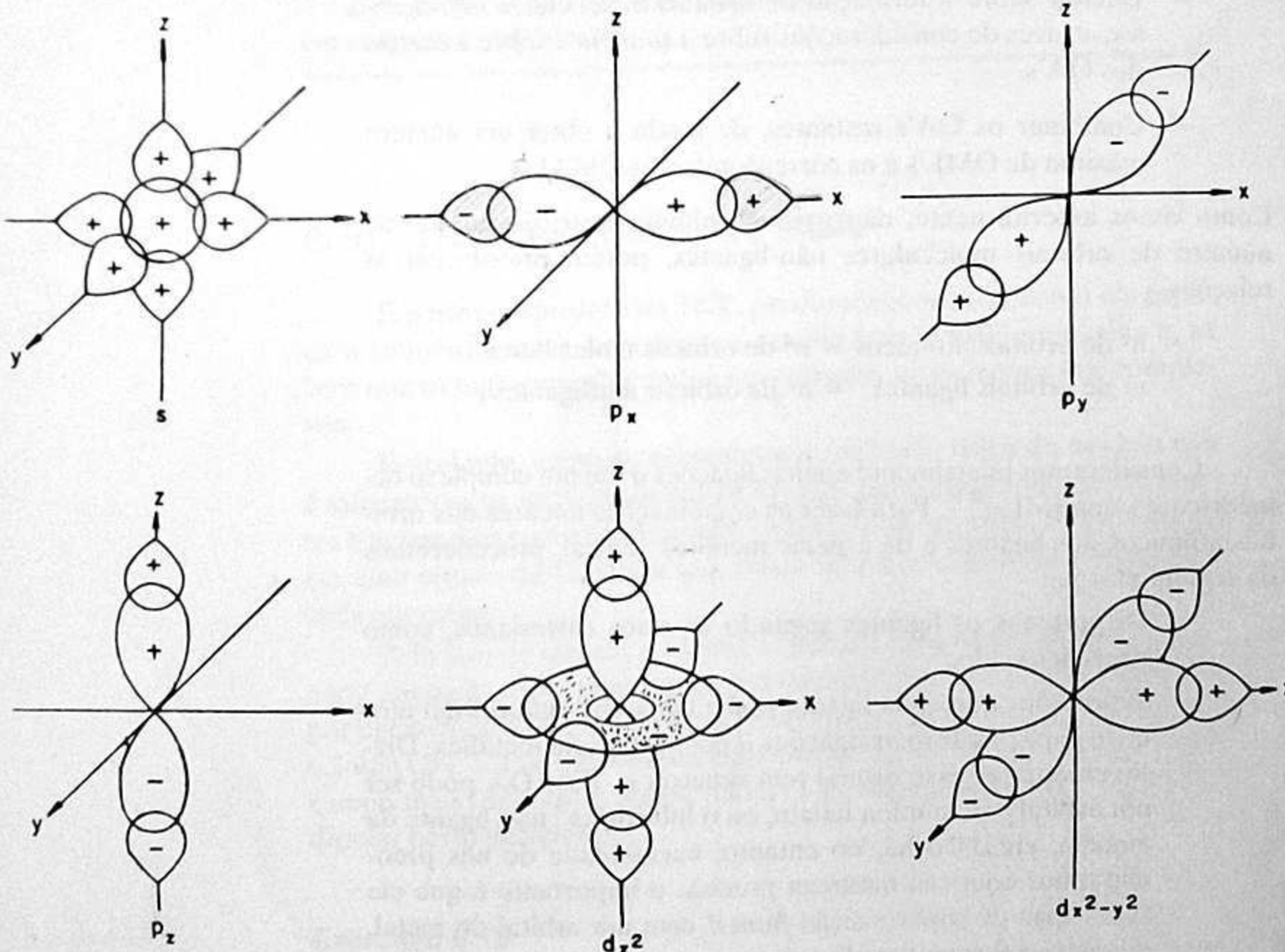


Figura 8.20. Combinação de OA's para formar ligações σ em um complexo octaédrico.

O diagrama de níveis de energia correspondente é aquele da fig. 8.21. Se bem que, para nossas finalidades, não seja importante a ordem exata dos níveis de energia de todos os OM's, sabe-se que as superposições mais eficientes são aquelas dos orbitais *s* e *p* com os orbitais dos ligantes. Assim, os OML's delas resultantes são os mais estáveis e, os OMAL's, os de energia mais elevada. Os OMNL's têm, naturalmente, a mesma energia que os OA's originais.

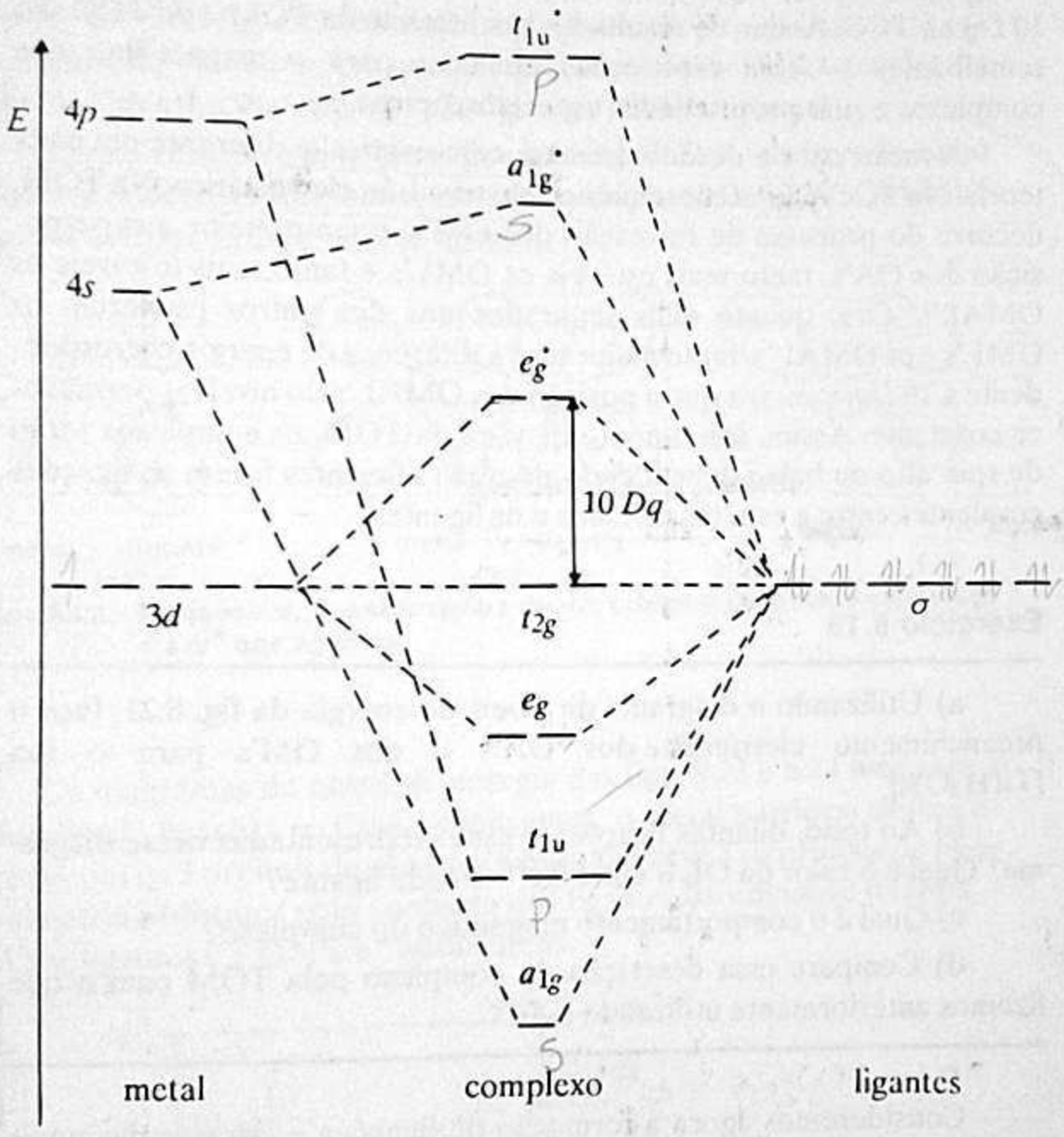


Figura 8.21. Diagrama de níveis de energia de um complexo octaédrico envolvendo apenas ligações σ.

Como sempre, os orbitais moleculares são ocupados pelos elétrons segundo a ordem crescente de suas energias, respeitados o princípio de Pauli e a regra de Hund.

7. Os símbolos junto aos OM's são derivados da Teoria de Grupos. Exceto por t_{2g} e e_g^*, o estudante não precisa decorá-los nem preocupar-se com eles.

Não obstante os elétrons, naturalmente, serem indistinguíveis, podemos supor, para efeito de contagem, que aqueles originários dos ligantes ocupem os 6 orbitais ligantes, os dos níveis a_{1g}, t_{1u} e e_g. Assim, os elétrons do metal deverão distribuir-se pelos orbitais dos níveis t_{2g} e e_g^*, permanecendo vazios os quatro OMAL's restantes, de energia mais elevada.

Pode-se perceber que, na TOM, os níveis t_{2g} (não-ligante) e e_g^* (antiligante) vão corresponder aos níveis t_{2g} e e_g da TCC. A diferença de energia entre eles, determinada experimentalmente, foi definida como 10 Dq na TCC. Assim, os resultados qualitativos da TOM e da TCC são semelhantes – com explicações análogas para o magnetismo dos complexos e suas propriedades espectroscópicas.

A *razão* para o desdobramento, como vimos, é diferente em cada teoria. Na TCC, é uma conseqüência de repulsão eletrostática. Na TOM, decorre do processo de formação dos OM's: quanto maior a superposição dos OA's, tanto mais estáveis os OML's e tanto mais instáveis os OMAL's. Ora, quanto mais separados uns dos outros estiverem os OML's e os OMAL's, tanto maior será a diferença de energia correspondente a 10 Dq, uma vez que a posição dos OMNL's do nível t_{2g} permanece constante. Assim, sob o ponto de vista da TOM, os complexos serão de spin alto ou baixo dependendo de quão eficientes forem as ligações covalentes entre a espécie metálica e os ligantes.

Exercício 8.16

a) Utilizando o diagrama de níveis de energia da fig. 8.21, faça o preenchimento eletrônico dos OA's e dos OM's para o íon $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

b) Ao todo, quantas ligações σ estão representadas nesse diagrama? Qual é o valor da OL σ entre Ti^{3+} e cada ligante?

c) Qual é o comportamento magnético do complexo?

d) Compare essa descrição do complexo pela TOM com a que fizemos anteriormente utilizando a TCC.

Consideremos agora a formação de ligações π, através das quais poderemos justificar as posições relativas de vários ligantes na série espectroquímica, tarefa que não nos foi possível completar com argumentos da TCC.

Há três tipos de orbitais nos ligantes que podem superpor-se a orbitais de simetria apropriada na espécie metálica para formar ligações π:

a) Orbitais p perpendiculares ao eixo da ligação σ, como ocorre em ligantes como Cl^-, O^{2-} e CO_3^{2-};

b) Orbitais d em planos que incluam o metal, como os orbitais d vazios nas fosfinas;

c) Orbitais π^* em planos que incluam o metal, como os orbitais π^* vazios em CO, CN^- e NO_2^- (cf. o diagrama do NO, fig. 6.20; CO e CN^-, isoeletrônicos, têm um elétron a menos que NO).

A espécie metálica poderia, em princípio, usar quaisquer de seus orbitais p ou d para formar as ligações π. Entretanto, apenas os OA's d_{xy}, d_{xz} e d_{yz}, do nível t_{2g}, estão realmente disponíveis, pois os demais já foram usados no sistema σ, em que as ligações são mais fortes. Conforme vimos, os OA's d_{xy}, d_{xz} e d_{yz} são não-ligantes no sistema σ.

A fig. 8.22 mostra diagramas de superfícies limites ilustrando como ligações π podem ser formadas pela superposição lateral de um orbital d do metal e orbitais p, d e π^* dos ligantes.

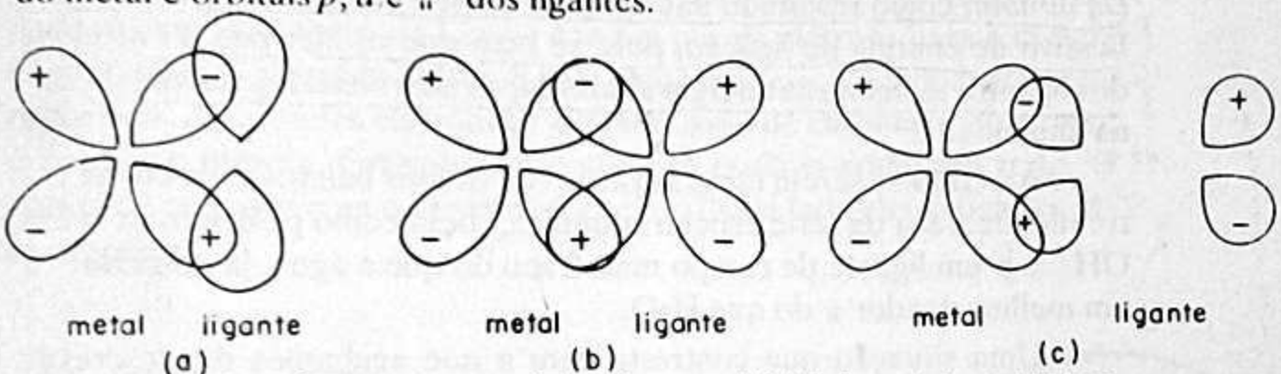


Figura 8.22. Ligações π: superposições de um orbital d do metal e orbitais p, d e π^* dos ligantes.

Os diagramas de níveis de energia das figs. 8.23 e 8.24 mostram a formação de ligações π. Como explicamos, o metal participa dessas ligações com os 3 orbitais do nível t_{2g}. Sendo também 3 os orbitais de mesma simetria utilizados pelo conjunto dos ligantes,[8] formam-se 6 OM's, 3 OM's π ligantes e 3 OM's π^* antiligantes.

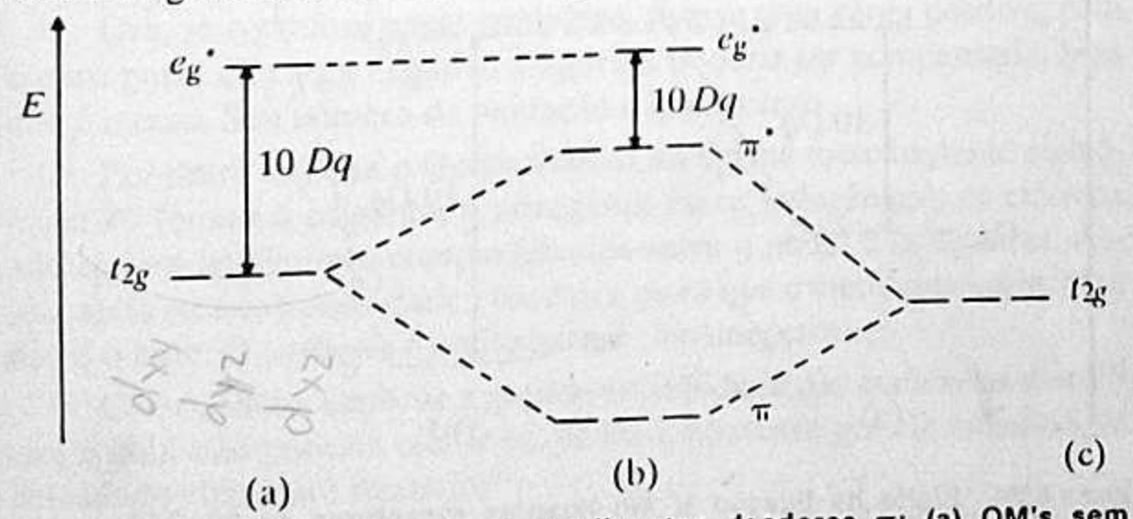


Figura 8.23. Efeito da ligação π em ligantes doadores π: (a) OM's sem interação π; (b) OM's π; (c) orbitais dos ligantes.

8. Infelizmente, não poderemos justificar aqui a razão de serem também 3 os orbitais dos ligantes. Esse é um assunto melhor tratado pela Teoria de Grupos, sobre a qual o trabalho de Cotton (1971) é um clássico.

Se bem que os diagramas das figs. 8.23 e 8.24 sejam referentes ao sistema π, do qual o nível e_g não faz parte, ele foi incluído, para que se possa perceber o efeito das ligações π sobre o valor da diferença de energia correspondente a 10 Dq.

Consideremos um complexo em que os ligantes sejam *doadores* de densidade eletrônica π para o metal (fig. 8.23). Isso pode acontecer, por exemplo, com os íons haletos, em que os orbitais p estão ocupados. Esses orbitais, cuja simetria é rotulada como t_{2g}, têm energia mais baixa do que o nível t_{2g} do metal.

Nessas ligações, que costumam ser abreviadas como $(p \rightarrow d)\pi$, os elétrons dos ligantes vão ocupar os OML's π formados. Aos elétrons do metal restam os OMAL's π^*, de energia mais elevada do que o nível que eles ocupavam antes. Portanto, como se pode ver (fig. 8.23), o valor de 10 Dq *diminui* como resultado das ligações π. Não há também ganho significativo de energia de ligação, pois, se bem que os elétrons do nível t_{2g} dos ligantes tenham sua energia abaixada, os elétrons de e_g do metal têm-na aumentada.

Acredita-se serem essas as razões de os íons haletos estarem na extremidade fraca da série espectroquímica,[9] bem como pelo fato de o íon OH^- ser um ligante de campo mais fraco do que a água, já que OH^- é um melhor doador π do que H_2O.

Uma situação que contrasta com a que acabamos de descrever ocorre quando as ligações π são formadas através de orbitais d ou π^* dos ligantes, os quais, estando vazios, podem *receber* densidade eletrônica dos orbitais d do metal. Os orbitais dos ligantes possuem energia mais elevada do que os orbitais d do metal.

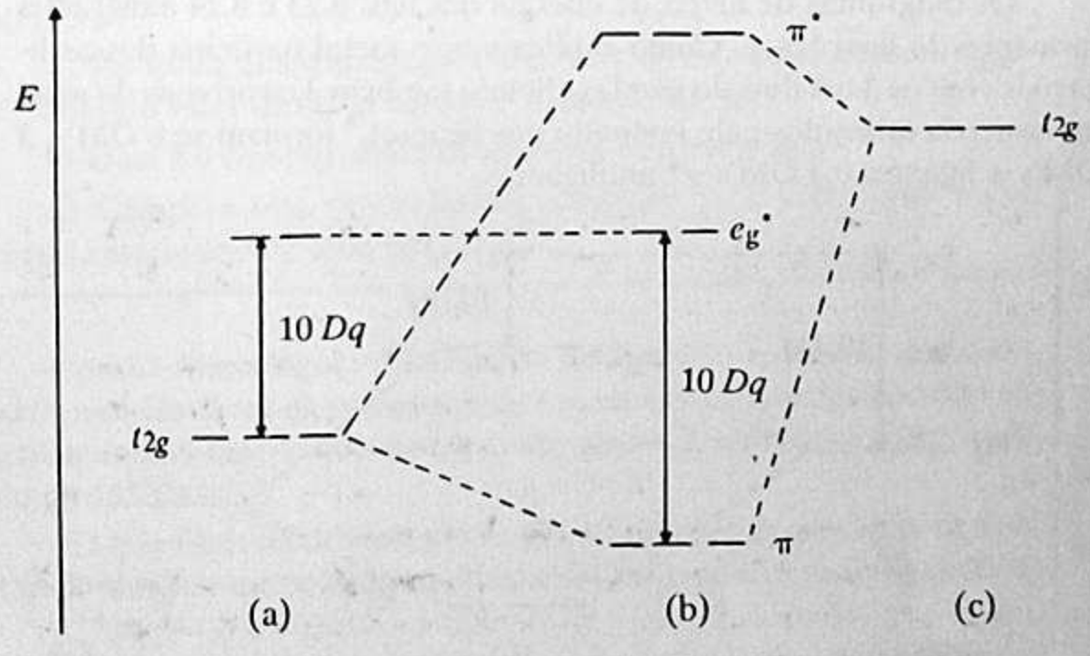


Figura 8.24. Efeito da ligação π em ligantes receptores π: (a) OM's sem interação π; (b) OM's π; (c) orbitais dos ligantes.

9. Aparentemente, Cl^-, Br^- e I^-, que possuem orbitais d vazios, não são bons receptores π.

Assim, como ilustrado na fig. 8.24, o valor da diferença de energia correspondente a 10 Dq aumenta significativamente e o complexo é estabilizado: os elétrons do metal têm sua energia *diminuída* em relação ao nível t_{2g} original. Na série espectroquímica, os ligantes de campo mais forte, NO_2^-, CN^- e CO, são todos muito bons receptores π.

Esse último tipo de ligação π, abreviado como $(d \rightarrow \pi^*)\pi$, pode também ser visto como um mecanismo, através do qual o metal elimina excesso de densidade eletrônica que ele recebe, quando da formação das ligações σ.

Consideraremos o caso das carbonilas metálicas, em que esse problema de acúmulo de densidade eletrônica seria particularmente sério, e ilustraremos a formação dos orbitais moleculares através de diagramas de superfícies limites.

Em um complexo como $[Cr(CO)_6]$, cada ligante CO que, na verdade, é uma base fraca de Lewis, doa um par de elétrons para o cromo, formando-se 6 ligações σ (fig. 8.25). Ocorrem, em conseqüência, alterações nas densidades eletrônicas do monóxido de carbono e do cromo: o primeiro tem-na *diminuída*, tornando-se *positivo* como um todo. O contrário se passa com o cromo: recebendo densidade eletrônica, torna-se *negativo*.

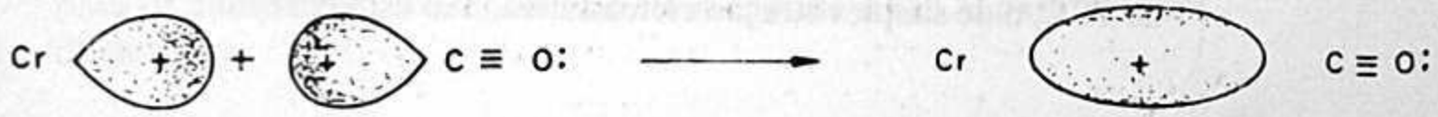


Figura 8.25. Formação de uma ligação σ Cr ← CO.

Ora, se o cromo, nesse complexo, tivesse uma carga positiva, pelo menos parte da carga negativa adquirida poderia ser compensada. Mas não é o caso. Seu número de oxidação é igual a zero.

Por outro lado, se o átomo doador no ligante fosse bastante eletronegativo (como o oxigênio, o nitrogênio ou os halogênios), os elétrons não seriam igualmente compartilhados entre o metal e os ligantes. Assim, seria menor a densidade eletrônica extra que o metal receberia. Mas não é o caso. O carbono é muito pouco eletronegativo.

Como, então, explicar a grande estabilidade das carbonilas metálicas, a qual não poderia existir se, de fato, houvesse grande acúmulo de densidade eletrônica no metal?

Já sabemos como responder esta pergunta. A molécula de CO tem

um OMAL π^* vazio e com a simetria apropriada para *receber* densidade eletrônica do metal (fig. 8.26), formando-se uma ligação π metal-ligante.

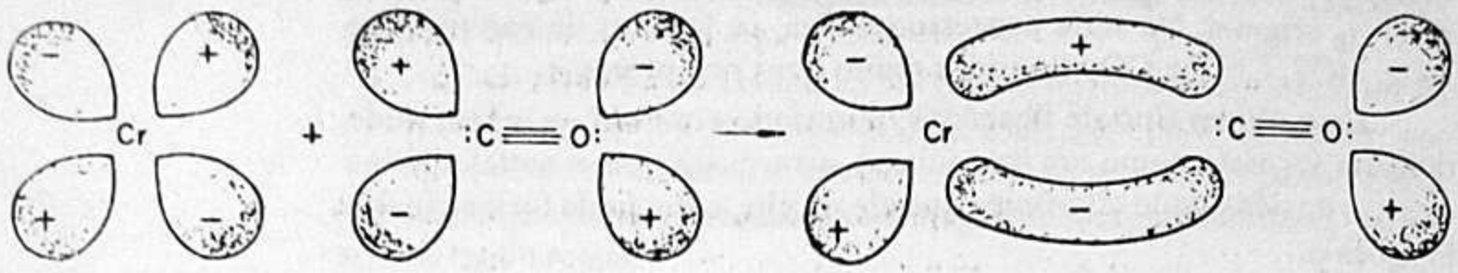


Figura 8.26. Formação de uma ligação π Cr → CO.

A variação da densidade eletrônica nessa *retro-doação* se dá na direção inversa daquela que ocorre na formação da ligação σ : agora, o monóxido de carbono é um *receptor* de densidade eletrônica, enquanto o metal é um *doador*. Portanto, o estabelecimento de uma ligação σ tende a estimular a formação da ligação π e vice-versa. O mecanismo é, então, dito *sinérgico*. Ele explica, como já dissemos, o fato de o monóxido de carbono estar na extremidade de campo mais forte da série espectroquímica e, como conseqüência, demonstra que o postulado fundamental da TCC, o de simples atração eletrostática, não está correto !

Exercício 8.17

a) Utilizando o diagrama de níveis de energia da fig. 8.21, faça o preenchimento eletrônico dos OA's e dos OM's para o complexo $[V(CO)_6]^-$.

b) Refaça esse diagrama levando em conta a formação de ligações π.

c) Ao todo, quantas ligações σ estão representadas? Qual é o valor da OL σ entre V(−I) e cada ligante?

d) Ao todo, quantas ligações π estão representadas? Qual é o valor da OL π entre V(−I) e cada ligante?

e) Qual é o comportamento magnético do complexo?

Quando estávamos concluindo nossas considerações sobre a TCC, dissemos que os seus princípios fundamentais não eram realistas e que, pelo fato de ignorar o caráter covalente de muitas ligações, não era capaz de explicar certas partes da série espectroquímica. Esses problemas foram superados com a TOM, cujos resultados, de outra forma, são muito semelhantes aos da TCC — pelo menos no nível de nossa discussão.

Diante disso, o que se usa na prática com freqüência, para a maioria de aplicações qualitativas e mesmo algumas quantitativas, é uma modificação da TCC, geralmente denominada *Teoria do Campo Ligante*. Como vimos, pode-se considerar que as ligações covalentes façam com que fique mais forte o "campo" do ligante. Assim, a Teoria do Campo Ligante é simplesmente a TCC à qual se adiciona empiricamente o efeito da covalência.

Entretanto, o uso da TOM no estudo mais sofisticado dos complexos tende a tornar-se cada vez mais comum com a disponibilidade crescente de computadores de grande porte.

8.12 Exercícios suplementares

8.18. Utilizando a TLV, escreva, na forma de diagramas de quadrículas, as configurações eletrônicas dos íons:
a) $[Fe(dipy)_3]^{2+}$, b) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, c) $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$, d) $[Co(dipy)_3]^{2+}$.
O primeiro é de spin baixo e os dois últimos, de spin alto.

8.19. Utilizando o modelo da TCC, faça diagramas de níveis de energia para os complexos do exercício anterior. Calcule a EECC para cada um desses íons.

8.20. Considere a seguinte observação experimental: *os haletos complexos dos íons divalentes da primeira série de transição são todos de spin alto*. Racionalize esta observação: a) utilizando argumentos da TCC; b) utilizando argumentos da TOM.

8.21. Utilizando argumentos da TCC, explique por que, em $Na_2[CuF_4](s)$, há 4 F^- a 191 pm do íon Cu^{2+} e 2 F^- a 237 pm. Note que, embora à primeira vista possa não parecer óbvio, o cobre tem NC = 6 nesse composto cristalino.

8.22. Utilizando a TLV, escreva, na forma de diagramas de quadrículas, as configurações eletrônicas dos seguintes complexos: a) $[AuCl_4]^-$, b) $[HgCl_4]^{2-}$, c) $[RuCl_3(PEt_3)_3]$ (fortemente paramagnético), d) $[PtCl_3(py)_3]^+$ (spin baixo).

8.23. Suponha que, nas figs. 8.25 e 8.26, Cr, C e O estejam orientados ao longo do eixo *z*. Quais são os orbitais *d* apropriados para a formação da ligação π entre Cr e CO?

8.24. Utilizando argumentos da TCC, racionalize as seguintes observações: a) $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ é um complexo de spin alto, enquanto $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ é de spin baixo; b) $[FeCl_4]^{2-}$ é tetraédrico, mas $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ é octaédrico.

8.25. Por que não são encontrados complexos de spin baixo com coordenação tetraédrica?

8.26. Considere a reação $Fe^{2+} + 6\ H_2O \rightarrow [Fe(H_2O)_6]^{2+}$. Para o complexo formado, $10\ Dq = 120\ kJ\ mol^{-1}$. Para Fe^{2+} gasoso, $P = 230\ kJ\ mol^{-1}$; suponha que, no complexo, seu valor seja 20% menor.

a) O complexo é de campo forte ou campo fraco?

b) De acordo com a TCC, desenhe um diagrama de níveis de energia mostrando os orbitais *d* do íon Fe^{2+} antes e depois da complexação. Faça as respectivas distribuições eletrônicas.

c) Calcule, em $kJ\ mol^{-1}$, a EECC envolvida na formação do complexo.

8.27. Racionalize, pela TCC, os aumentos de 10 *Dq* de acordo com as seqüências abaixo:

a) $[CrCl_6]^{3-} < [Cr(NH_3)_6]^{3+} < [Cr(CN)_6]^{3-}$;

b) $[Co(H_2O)_6]^{2+} < [Co(H_2O)_6]^{3+} < [Rh(H_2O)_6]^{3+}$.

8.28. 10 *Dq* de um campo tetraédrico vale apenas $\frac{4}{9}$ de 10 *Dq* de um campo octaédrico. Quanto vale 10 *Dq* de um campo cúbico?

8.29. Foi visto que um ligante como o monóxido de carbono é capaz de estabilizar estados de oxidação muito baixos dos metais de transição. Por que a molécula de água não é capaz de fazer o mesmo?

8.30. Considere os complexos $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ e $[CoF_6]^{3-}$. Um deles é paramagnético e o outro é diamagnético.

a) Segundo a TCC, a que se deve a diferença entre seus comportamentos magnéticos?

b) Calcule, em unidades *Dq*, as EECC's de cada um desses complexos.

8.31. Considere os complexos $[PtCl_4]^{2-}$ e $[PtCl_6]^{2-}$. Quais são as geometrias e os comportamentos magnéticos dessas espécies?

8.32. Mostre que a formulação dos complexos entre Co(II) e os íons F^- e Br^-, $[CoF_6]^{4-}$ e $[CoBr_4]^{2-}$, poderia ser prevista através da *regra*

dos raios (Seção 5.6). Utilize, para esses cálculos, os seguintes raios de Pauling: $r(Co^{2+}) = 74$ pm; $r(F^-) = 136$ pm; $r(Br^-) = 195$ pm.

8.33. Utilizando argumentos da TCC, explique por que $[PtCl_4]^{2-}$ e $[Pt(CN)_4]^{2-}$ são ambos quadráticos planos, ao passo que $[NiCl_4]^{2-}$ é tetraédrico e $[Ni(CN)_4]^{2-}$ é quadrático plano. Pt e Ni pertencem à mesma família da classificação periódica.

8.34. Na medida em que íons negativos deveriam criar um campo mais forte do que moléculas neutras, explique por que, violando essa expectativa, a molécula de água tem um campo mais forte do que o íon hidróxido. Nessa mesma linha de raciocínio, justifique por que a molécula de monóxido de carbono, o ligante de campo mais forte entre todos, não só é neutra quanto, diferentemente da água, possui momento dipolar perto de zero.

8.35. Como poderia ser explicado pela TOM o fato de que $r(Cr^{3+}) < r(Mn^{3+}$, spin alto)? Os valores desses raios são, respectivamente, 75,5 pm e 78,5 pm.

8.36. Considere os íons $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ e $[Co(H_2O)_6]^{3+}$, em que as espécies metálicas são isoeletrônicas. Um deles é diamagnético, enquanto o outro é paramagnético.

a) A que se deve a diferença de comportamento magnético entre eles?

b) Calcule, em unidades *Dq*, as EECC's dessas espécies.

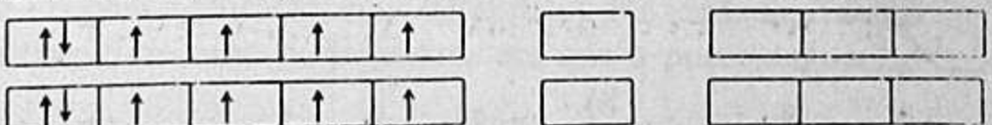
8.37. Considere a seguinte afirmativa: é difícil oxidar $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, mas $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ é oxidado a $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ pelo oxigênio do ar.

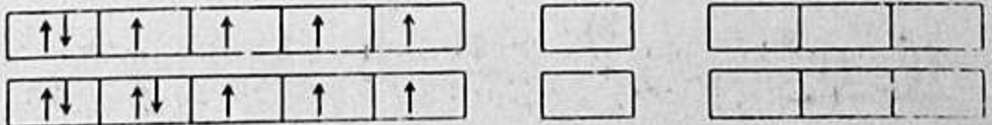
a) Utilizando as *fem's* de redox apropriadas, mostre que a afirmativa é razoável.

b) Justifique-a, através de considerações da TCC. Dos três complexos, apenas $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ é de spin baixo.

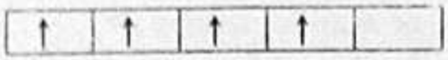
8.13 Respostas aos exercícios

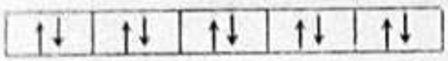
8.1. $Ni^{2+}: d^8$

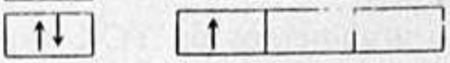
$Co^{3+}: d^6$ 

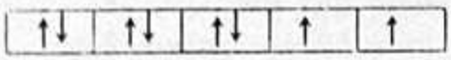
$Fe^{2+}: d^6$ 

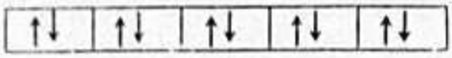
$Co^{2+}: d^7$

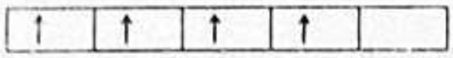
Mn^{3+} : d^4 

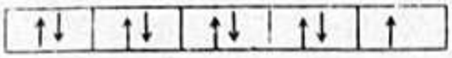
Au^{+} : d^{10} 

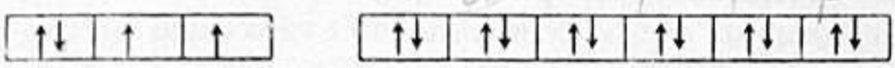
B^{3+} : d^0 

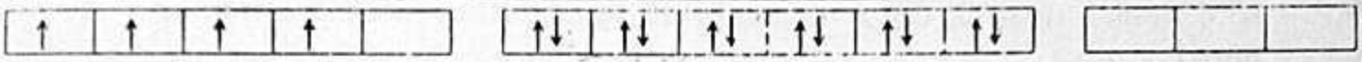
Au^{3+} : d^8 

Cd^{2+} : d^{10} 

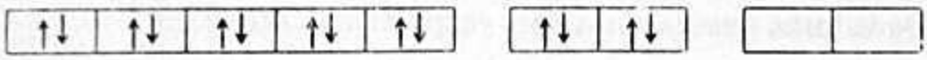
Cr^{2+} : d^4 

Cu^{2+} : d^9 

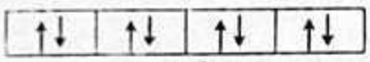
8.2. a) 

b) 

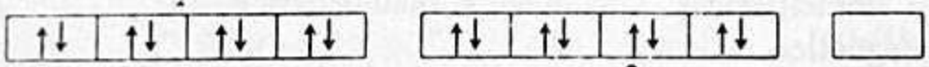
Possuem 2 e 4 elétrons desemparelhados, respectivamente.

8.3. a) 

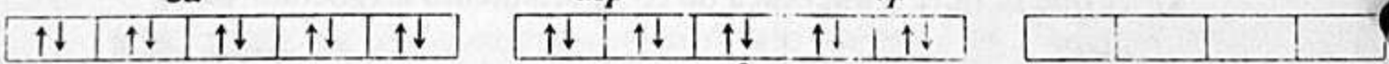
5d *sp* *6p*

b) 

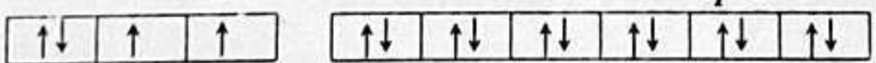
sp^3

c) 

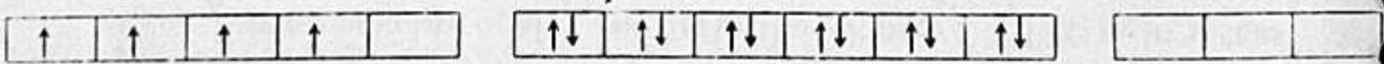
5d dsp^2 *6p*

d) 

3d sp^3d *4d*

e) 

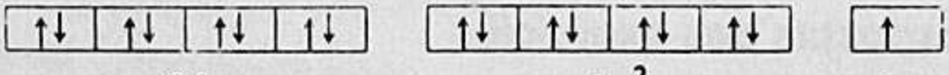
3d d^2sp^3

f) 

3d sp^3d^2 *4d*

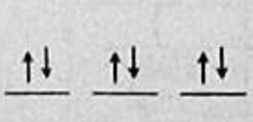
8.4. Cu^{2+}:

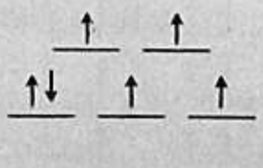
3d *4s* *4p*

$[CuCl_4]^{2-}$: 

3d dsp^2 $4p_z$

8.5.

a) 

b) 

8.6. a) Forte; b) fig. 8.6a; c) $-160\ \text{kJ mol}^{-1}$.

8.7. a) $-12\,Dq$; b) $0\,Dq$; c) $-20\,Dq + 2P$; d) $-12\,Dq$.

8.8. Verde, a cor complementar do vermelho.

8.9. a) CN^- é um ligante de campo mais forte do que H_2O.

b) CN^- é um ligante de campo mais forte do que py.

c) Co^{3+} tem número de oxidação maior do que Fe^{2+} e, portanto, tem campo mais forte.

d) NH_3 é um ligante de campo mais forte do que F^-.

e) Rênio, do 3º período de transição, tem campo mais forte do que titânio, do 1º período.

f) NH_3 é um ligante de campo mais forte do que H_2O.

8.10. $d^1\,(-6\,Dq)$, $d^2\,(-12\,Dq)$, $d^3\,(-8\,Dq)$, $d^4\,(-4\,Dq)$, $d^5\,(0\,Dq)$, $d^6\,(-6\,Dq)$, $d^7\,(-12\,Dq)$, $d^8\,(-8\,Dq)$, $d^9\,(-4\,Dq)$, $d^{10}\,(0\,Dq)$.

8.11.

	d^1	d^4(alto)	d^6(baixo)	d^8
(a)	$-4\,Dq$	$-6\,Dq$	$-24\,Dq+2P$	$-12\,Dq$
(b)	$-4\,Dq-(\frac{2}{3})\delta 2$	$-6\,Dq-\frac{1}{2}\delta 1$	$-24\,Dq+2P$	$-12\,Dq$

Portanto, pode-se esperar efeito Jahn-Teller com as configurações d^1 e d^4 (spin alto).

8.12. $[NiCl_4]^{2-}$ é tetraédrico e paramagnético, enquanto $[PtCl_4]^{2-}$ é quadrático plano e diamagnético. Complexos quadráticos planos são favorecidos por configuração d^8 (que ambos possuem) e por campo forte, que só ocorre com $[PtCl_4]^{2-}$. As cores e propriedades magnéticas diferentes são devidas aos desdobramentos diferentes do campo cristalino. A coordenação tetraédrica é favorecida para o complexo de níquel devido ao tamanho relativamente grande do íon Cl^- (veja, a propósito, o Exercício 8.33).

8.13. Na presença, já que a oxidação é favorecida por campos fortes. (Veja a Seção 8.9 para explicação mais detalhada). Na verdade, cianeto é usado na extração de ouro de depósitos em que a porcentagem do metal é baixa.

8.14. *Spin baixo*: o 7º elétron de Co^{2+} entra no nível e_g tornando maior a repulsão eletrostática metal-ligante, com o conseqüente aumento no raio iônico. *Spin alto*: o 7º elétron entra em t_{2g} e a variação do raio segue a tendência geral, segundo a qual no mesmo período, os raios diminuem com o aumento do número atômico.

8.15. TLV: hibridação d^2sp^3, 6 elétrons do metal ocupam os três orbitais $3d$ não utilizados nos híbridos, 7º elétron ocupa um dos orbitais $4d$. TCC: complexo de spin baixo, 6 elétrons nos orbitais do nível t_{2g}, 7º em um orbital do nível e_g.

8.16. a) OA's: 1 elétron em um orbital d de Ti^{3+}, 1 par de elétrons em cada um dos orbitais dos ligantes. OM's: os 6 pares de elétrons dos ligantes ocupam os 6 orbitais dos níveis a_{1g}, t_{1u} e e_g. O elétron de Ti^{3+} ocupa um dos orbitais do nível t_{2g}.

b) OL σ total $= \frac{1}{2}(12 - 0) = 6$.
OL σ entre o metal e cada ligante $= \frac{6}{6} = 1$.

c) Paramagnético na extensão de 1 elétron.

d) As descrições são análogas. Contudo, na TOM, os orbitais do nível e_g^* são antiligantes, enquanto na TCC são orbitais do metal.

8.17. a) OA's: 5 elétrons nos orbitais d de V, 1 par de elétrons em cada um dos orbitais ligantes. OM's: os 6 pares de elétrons dos ligantes ocupam os 6 orbitais dos níveis a_{1g}, t_{1u} e e_g. Os 5 elétrons de V mais o elétron da carga negativa ocupam os 3 orbitais do nível não-ligante t_{2g}.

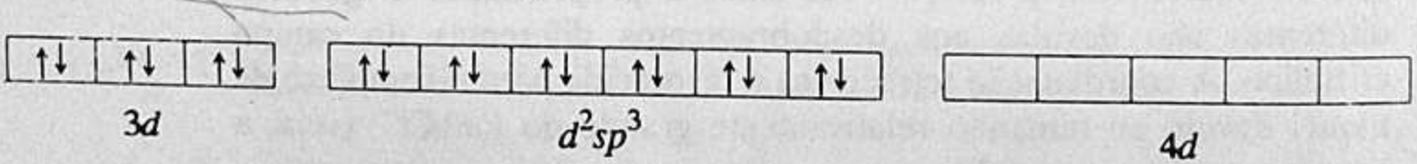
b) Idem anterior, mas agora o nível t_{2g} é ligante.

c) OL σ total $= \frac{1}{2}(12 - 0) = 6$.
OL σ entre o metal e cada ligante $= \frac{6}{6} = 1$.

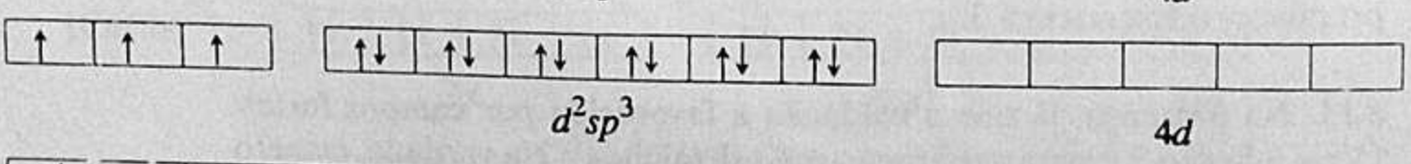
d) OL π total $= \frac{1}{2}(6 - 0) = 3$.
OL π entre o metal e cada ligante $= \frac{3}{6} = \frac{1}{2}$.

e) Diamagnético.

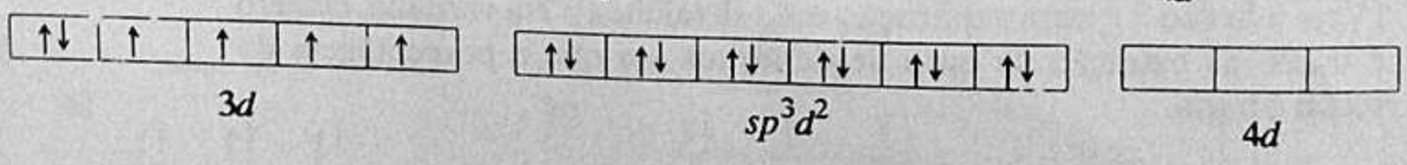
8.18. a)

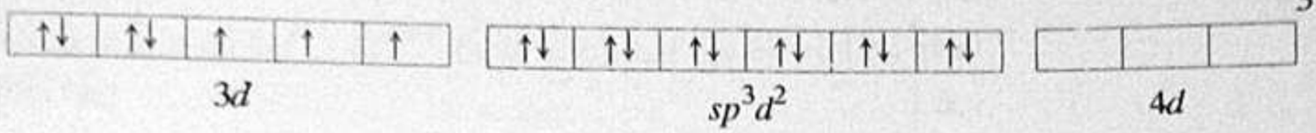


b)



c)



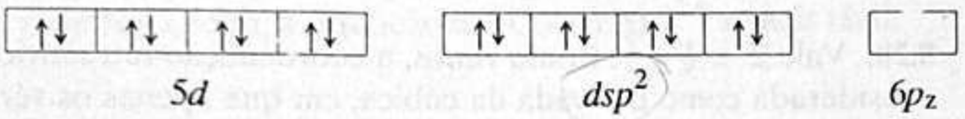
d) 

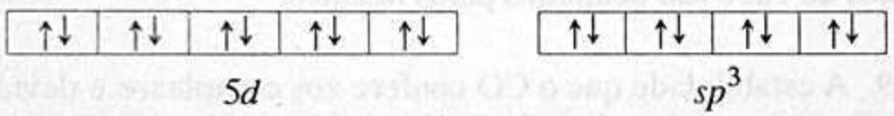
8.19. EECC's: a) $-24\,Dq + 2P$; b) $-12\,Dq$; c) $-4\,Dq$; d) $-8\,Dq$.

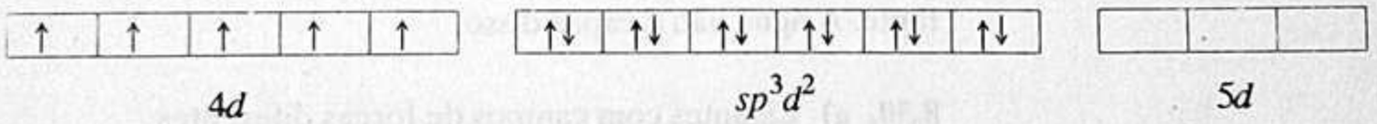
8.20. a) O campo é fraco por três razões: o número de oxidação do metal é baixo, ele pertence ao 1º período de transição e os ligantes estão na extremidade fraca da série espectroquímica.

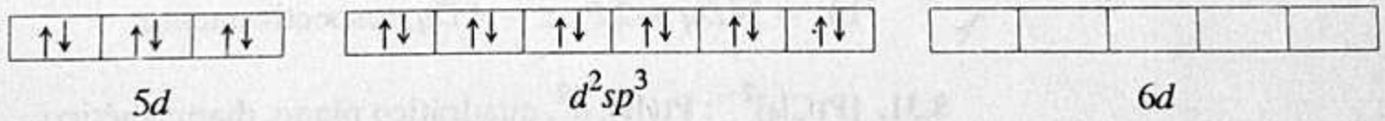
b) A separação entre t_{2g} e e_g^* é pequena porque os íons haletos são doadores π.

8.21. O íon complexo é alongado devido ao efeito Jahn-Teller. A situação é análoga à descrita no texto para $[Cu(NH_3)_6]^{3+}$.

8.22. a) 

b) 

c) 

d) 

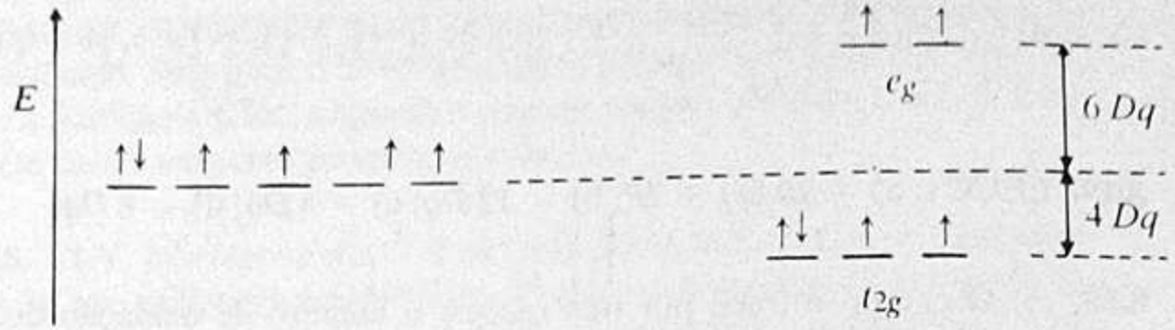
8.23. $3d_{xz}$ e $3d_{yz}$.

8.24. a) Aparentemente, o aumento no número de oxidação do cobalto de 2+ para 3+ é suficiente para provocar o emparelhamento dos elétrons.

b) Aparentemente, Cl^- é suficientemente grande para que, complexado com Fe^{2+}, o complexo *não* possa ser octaédrico.

8.25. Como, nesta coordenação, EECC é pequena, $10\,Dq < P$.

8.26. a) Campo fraco, pois $10\,Dq = 120\ kJ\ mol^{-1} < P' = 0{,}20 \times 230\ kJ\ mol^{-1}$. P' é a energia de emparelhamento no complexo.



c) EECC $= -4\,Dq = -(\frac{4}{10}) \times 120 = -48$ kJ mol^{-1}.

8.27. a) Com o mesmo íon metálico, os ligantes são de campo cada vez mais forte.

b) Há, primeiro, um aumento no número de oxidação do íon metálico e, depois, sendo mantido o número de oxidação, ocorre uma mudança do 1º para o 3º período de transição.

8.28. Vale $2 \times \frac{4}{9} = \frac{8}{9}$. Como vimos, a coordenação tetraédrica pode ser considerada como derivada da cúbica, em que apenas os vértices alternados do cubo são ocupados pelos ligantes.

8.29. A estabilidade que o CO confere aos complexos é devida à sua capacidade de receber densidade eletrônica π e do efeito sinérgico resultante. A água não é capaz disso.

8.30. a) Ligantes com campos de forças diferentes.

b) $-24Dq + 2P$ e $-4\,Dq$, respectivamente.

8.31. $[PtCl_4]^{2-}$: Pt(II), d^8, quadrático plano, diamagnético;
$[PtCl_6]^{2-}$: Pt(IV), d^6, octaédrico, spin baixo (metal do 3º período de transição, com número de oxidação elevado), diamagnético.

8.32. $[CoF_6]^{4-}$: $r_+/r_- = 74/136 = 0{,}54 \Rightarrow$ NC $= 6$
$[CoBr_4]^{2-}$: $r_+/r_- = 74/195 = 0{,}38 \Rightarrow$ NC $= 4$

8.33. A coordenação quadrática plana é favorecida pela configuração d^8, que ambos os íons possuem, e por valores elevados de 10 Dq, que apenas $[NiCl_4]^{2-}$ *não* tem. O íon Cl^-, relativamente grande quando comparado com Ni^{2+}, não permite a coordenação octaédrica ($r_+/r_- = 72/181 = 0{,}40$).

8.34. OH^- é um melhor *doador* π do que H_2O e CO é um ótimo receptor π. Veja explicação mais detalhada no texto.

8.35. Ao contrário de Cr^{3+}, Mn^{3+} (spin alto) tem um elétron no nível *antiligante* e_g^*.

8.36. a) Os números de oxidação dos metais são diferentes.

b) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$: $-4\,Dq$; $[Co(H_2O)_6]^{3+}$: $-24\,Dq + 2\,P$.

8.37. a) De fato, é difícil oxidar $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, pois sua *fem* de oxidação é muito pequena ($E^\ominus = -1{,}84$ V). A *fem* de oxidação de $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ é bem mais elevada ($E^\ominus = -0{,}10$ V), o que torna espontânea sua oxidação pelo oxigênio ($\Delta E^\ominus = 1{,}23 - 0{,}10 = 1{,}13$ V).

b) Quando Co(II) (d^7, spin alto) é oxidado para Co(III) (d^6, spin baixo), a EECC passa de $-8Dq$ para $-24Dq + 2P$. A oxidação será tanto mais favorável quanto maior for a energia correspondente a 10 Dq. O campo de NH_3 é mais forte do que o de H_2O, logo, a oxidação de $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ é mais fácil.

9

QUÍMICA DESCRITIVA DE ALGUNS NÃO-METAIS

Nos Capítulos anteriores, quando discutimos alguns aspectos fundamentais de Termoquímica, Eletroquímica, Estrutura Eletrônica, Ligações Químicas e Química de Coordenação, tivemos também ocasião de abordar as propriedades físicas e químicas de muitas substâncias.

Nossa ênfase estava, sem dúvida, nos *princípios* envolvidos. Esses foram, entretanto, ilustrados em muitas ocasiões com o que se pode denominar de aspectos descritivos da química das substâncias.

Neste Capítulo e no seguinte, descreveremos propriedades, usos e obtenções de elementos e compostos. Estaremos, sempre que possível, aplicando os princípios anteriormente discutidos a exemplos específicos.

Este Capítulo será dedicado a alguns não-metais – nitrogênio, fósforo, enxofre e halogênios. Se bem que a importância desses elementos ficará óbvia em breve, podemos adiantar, por exemplo, que o ácido clorídrico é o ácido industrial mais barato, que derivados de nitrogênio e fósforo são produzidos em enorme escala para a indústria de fertilizantes e que o ácido sulfúrico é fabricado em maior quantidade do que qualquer outro produto químico simples.

Naturalmente, muitos outros elementos e compostos poderiam ter sido incluídos. Entretanto, limitações de tempo e espaço restringiram-nos a essa amostra que, mesmo pequena, é representativa.

Para cada não-metal reveremos as estruturas eletrônica e molecular e discutiremos alguns aspectos termodinâmicos. Esses pontos serão,

sempre que possível, utilizados na interpretação das propriedades das substâncias.

Prosseguiremos com o estudo de características gerais, obtenção, reações e usos dos não-metais e principais compostos. Quanto ao preparo, abordaremos métodos de laboratório, em que a conveniência é essencial, e também processos industriais, em que considerações econômicas passam a preponderar.

Com relação aos processos industriais, a fig. 9.1 dá uma visão geral daqueles mais comuns para a obtenção dos elementos, em função de sua localização na tabela periódica. Cada um desses métodos será discutido com algum detalhe neste Capítulo ou no seguinte.

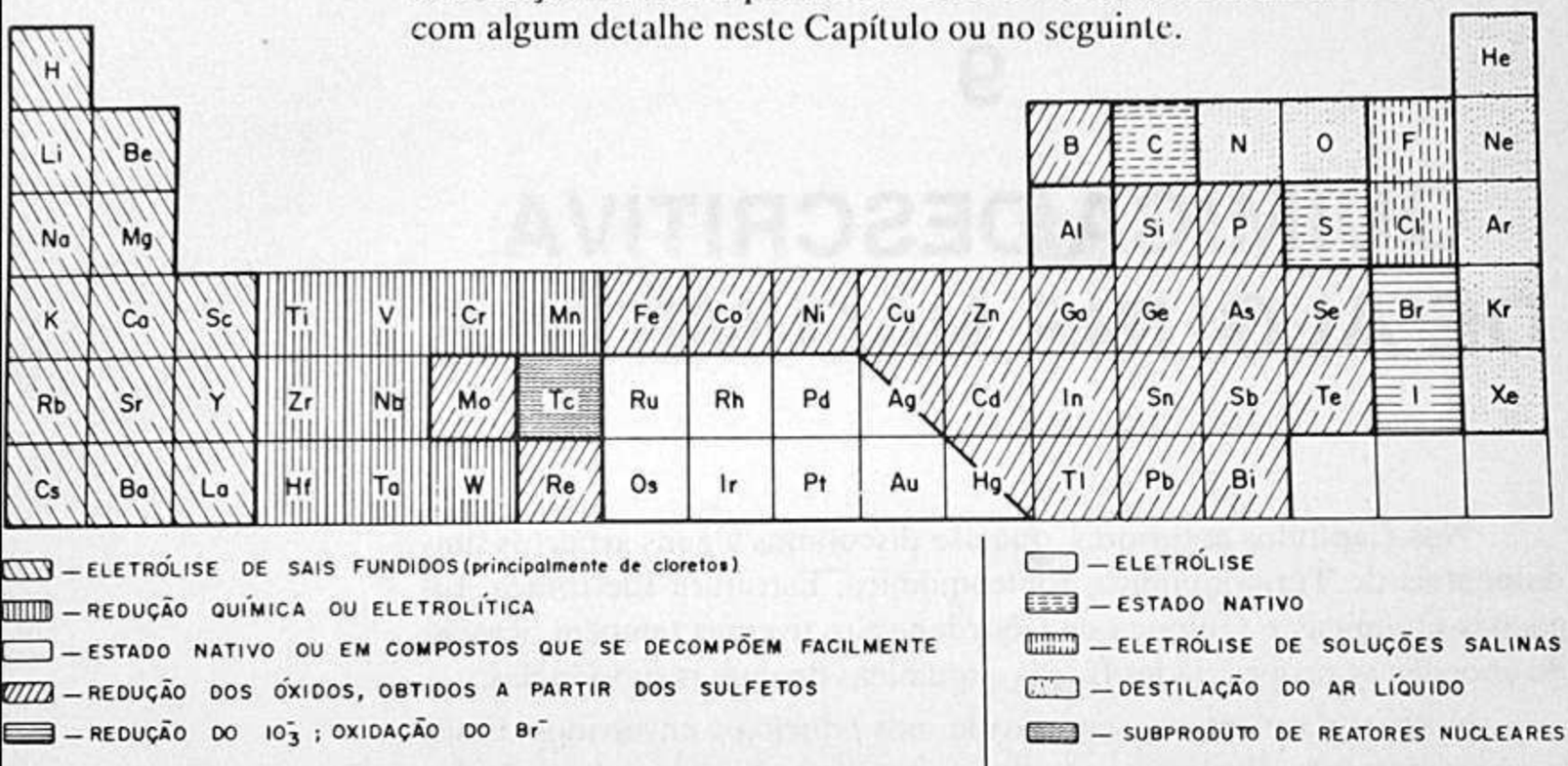


Figura 9.1. Métodos para a obtenção dos elementos, em função de sua localização na tabela periódica.

9.1 Nitrogênio: características gerais

O átomo de nitrogênio tem a configuração eletrônica $[He]2s^2 2p^3$, o que lhe permite, sob um ponto de vista formal, atingir uma configuração de gás nobre pela perda de 5 elétrons ou pelo ganho de 3. Isso corresponde aos números de oxidação 5+ e 3−. Na verdade, como vimos nos Cap. 2 e 3, o nitrogênio apresenta todos os números de oxidação entre esses limites. Os números de oxidação positivos são observados apenas com o flúor e o oxigênio, que são mais eletronegativos do que ele.

O nitrogênio existe, à temperatura ambiente, como uma molécula diatômica gasosa, $:N \equiv N:$, que constitui 78% do ar por volume. A diferença entre o ponto de ebulição do nitrogênio (− 196°C) e o do outro principal constituinte do ar, o oxigênio (− 183°C), permite que esses elementos sejam obtidos por destilação fracionada do ar líquido.

O nitrogênio elementar é uma molécula muito estável (cf. os diagramas de Frost da fig. 3.2). Para compreender esse comportamento, consideremos os valores de E(N-N), E(N = N) e E(N ≡ N) e, para efeito de comparação, os valores das energias de ligação correspondentes para o carbono e o fósforo (Tab. 9.1).

Tabela 9.1. Energias de ligação para nitrogênio, carbono e fósforo.

X	E(X-X)/kJ mol^{-1}	E(X=X)/kJ mol^{-1}	E(X≡X)/kJ mol^{-1}
N	158	410	945
C	347	612	838
P	198	–	485

Pode-se perceber que o valor de E(N≡N) é bastante elevado. Contrastando com o que é observado para o carbono e o fósforo, E(N≡N) é aproximadamente 6 vezes maior do que E(N-N). Além disso, a primeira etapa para o rompimento da ligação tríplice N≡N, originando a ligação dupla N=N, requer 535 kJ mol^{-1}, ao passo que o valor correspondente para o carbono é de apenas 226 kJ mol^{-1}.

Esses fatos, aliados à distribuição eletrônica muito simétrica e à falta de polaridade[1] da molécula N_2, são responsáveis pela sua pequena reatividade. $N_{2(g)}$ é usado na constituição de "atmosferas inertes" para processos químicos e metalúrgicos.

À temperatura ambiente, $N_{2(g)}$ reage apenas com lítio metálico, formando Li_3N (nitreto de lítio, iônico) e com sistemas enzimáticos de bactérias fixadoras de nitrogênio, em que se forma amônia.

A temperaturas elevadas, $N_{2(g)}$ reage com $H_{2(g)}$ para formar $NH_{3(g)}$; com o magnésio, para formar o nitreto correspondente (Mg_3N_2); com $O_{2(g)}$, forma $NO_{(g)}$, reação que ocorre, por exemplo, nos motores a explosão, em descargas elétricas na atmosfera e na combustão do carvão. Voltaremos a algumas dessas reações mais adiante.

Além de ser a principal causa da pequena reatividade do nitrogênio elementar, o valor elevado de E(N≡N) faz com que muitos compostos desse elemento tenham entalpias padrão de formação positivas e sejam instáveis com relação à decomposição em produtos que incluam $N_{2(g)}$. Entre os compostos com $\Delta H_f^{\ominus} > 0$ encontram-se muitos explosivos industriais e militares. Alguns exemplos são os azotetos (contêm o íon azoteto, N_3^-, e são usados como detonadores), o trinitrotolueno (TNT, $C_7H_5N_3O_6$), o ácido pícrico ($C_6H_3N_3O_7$), a nitroglicerina ($C_3H_5N_3O_9$, usada na dinamite) e o nitrato de amônio (o explosivo industrial mais usado na atualidade).

1. Confira a Seção 5.12 e a fig. 5.13.

Exercício 9.1

A decomposição da nitroglicerina pode ser representada pela equação:

$$4\,C_3H_5N_3O_{9(l)} \rightarrow 6\,N_{2(g)} + 12\,CO_{2(g)} + 10\,H_2O_{(g)} + O_{2(g)}.$$

Sabendo-se que, para essa reação, $\Delta H^{\ominus} = -1810\ kJ\ mol^{-1}$ e que $\Delta S^{\ominus} = 920\ JK^{-1}mol^{-1}$, explique por que essa decomposição ocorre com força explosiva.

Nas Seções seguintes, estudaremos alguns dos principais compostos de nitrogênio. Iniciaremos com os seus óxidos; teceremos, em seguida, algumas considerações sobre a amônia e a hidrazina; prosseguindo, abordaremos processos industriais para a produção de amônia e do ácido nítrico; finalizaremos com o ciclo do nitrogênio.

9.2 Óxidos do nitrogênio

O nitrogênio forma óxidos em cada um de seus estados de oxidação positivos. Todos são termodinamicamente instáveis com relação à decomposição em $N_{2(g)}$ e $O_{2(g)}$. São também espontâneas diversas reações de desproporcionamento e contrárias, como visto no estudo dos diagramas de Frost (Seção 3.5). Os óxidos mais importantes, sob o ponto de vista prático, são N_2O, NO e NO_2, gasosos à temperatura ambiente.

N_2O, monóxido de dinitrogênio, é um gás incolor e uma espécie linear, que pode ser representada pelas seguintes estruturas de Lewis:

$$:N \equiv N\text{-}O \longleftrightarrow N = N = O.$$

Pode ser obtido pelo aquecimento cuidadoso de nitrato de amônio, fundido a 250°C:

$$NH_4NO_{3(l)} \rightarrow N_2O_{(g)} + 2\,H_2O_{(g)}. \qquad (9.1)$$

Muito pouco reativo, o monóxido de dinitrogênio é usado como anestésico e na fabricação de creme batido. Decompõe-se nas substâncias elementares por aquecimento a temperatura moderada:

$$N_2O_{(g)} \rightarrow N_{2(g)} + \tfrac{1}{2}\,O_{2(g)};\ \Delta H^{\ominus} = -82\ kJ\ mol^{-1}. \qquad (9.2)$$

Pode-se notar que essa reação fornece oxigênio em proporção maior (33%) do que aquela existente no ar (22%). Assim, uma vela queima com chama brilhante nesse gás. Todavia, a temperatura do corpo humano não é suficiente para provocar a decomposição de N_2O, razão por que, quando usado como anestésico, deve estar em mistura com oxigênio.

NO, monóxido de nitrogênio, é um gás incolor, produzido pela reação direta entre nitrogênio e oxigênio em temperaturas elevadas, como ocorre nos motores a explosão, em usinas termoelétricas de carvão e em descargas elétricas na atmosfera:

$$N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2\,NO_{(g)}\,. \qquad (9.3)$$

É também gerado em reações envolvendo a redução de ácido nítrico:

$$3\,Cu_{(s)} + 8\,HNO_{3(aq)} \rightarrow 3\,Cu(NO_3)_{2(aq)} + 2\,NO_{(g)} + 4\,H_2O_{(l)}\,. \qquad (9.4)$$

Na atmosfera, $NO_{(g)}$ é rapidamente oxidado a $NO_{2(g)}$. Entretanto, a reação direta com $O_{2(g)}$ é lenta, exceto se a concentração de $NO_{(g)}$ for muito elevada. Uma série de possíveis rotas para oxidação de $NO_{(g)}$, entre as quais a reação com ozônio, eq. (9.5), é discutida por Fergusson (1982).

$$NO_{(g)} + O_{3(g)} \rightarrow NO_{2(g)} + O_{2(g)}. \qquad (9.5)$$

O monóxido de nitrogênio é uma das poucas moléculas ímpares estáveis à temperatura ambiente.[2] Em geral, as moléculas ímpares têm a tendência a eliminar o elétron desemparelhado, seja por emparelhamento através de dimerização da espécie, seja por oxidação ou por redução.

NO, entretanto, não tem grande tendência à dimerização, possivelmente porque, através dessa, a ordem de ligação total não se altera;[3] perde, porém, um elétron com certa facilidade,[4] originando o íon NO^+.

Exercício 9.2

Considere os diagramas de níveis de energia dos orbitais moleculares das moléculas NO e N_2 (fig. 6.20).

a) As energias de ionização dessas espécies, dadas na nota de rodapé nº 4 deste Capítulo, são compatíveis com suas estruturas eletrônicas?

b) Explique, em termos das respectivas ordens de ligação, a tendência observada nos comprimentos de ligação nas espécies NO^+ (106 pm) e NO (115 pm) e o comprimento típico de uma ligação dupla N = O, aproximadamente 120 pm.

2. Moléculas ímpares são aquelas que têm um número ímpar de elétrons; são, portanto, paramagnéticas.

3. A OL em NO é igual a 2,5; ao dimerizar-se, forma O = N – N = O, em que a OL total é 5.

4. EI (NO) = 890,6 kJ mol^{-1}; como comparação, EI (N_2) = 1505 kJ mol^{-1}.

NO_2, dióxido de nitrogênio (fig. 9.2), é um gás castanho-avermelhado, que se decompõe a aproximadamente 500°C em $NO_{(g)}$ e $\frac{1}{2}\,O_{2(g)}$. É um sério agente poluidor em áreas urbanas, reagindo com resíduos orgânicos provenientes da combustão parcial da gasolina, formando nitratos (CH_3ONO_2, por exemplo) que irritam os olhos e os pulmões e são nocivos às plantas.[5]

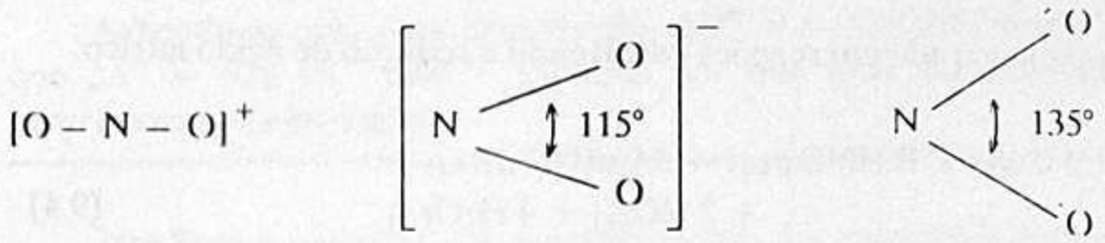


Figura 9.2. Estruturas das espécies NO_2^+, NO_2^- e NO_2.

O NO_2 é também uma molécula ímpar. Tem tendência a perder seu elétron desemparelhado, como se pode perceber pelo valor relativamente baixo de sua energia de ionização:

$$NO_{2(g)} \rightarrow NO_{2(g)}^{+} + e^{-}; \quad \Delta H^{\ominus}_{ion} = 956{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}. \qquad (9.6)$$

Pode ainda eliminar seu elétron desemparelhado ganhando um elétron extra, para formar o íon nitrito, NO_2^-, ou dimerizando-se, numa reação reversível:

$$2\,NO_{2(g)} = N_2O_{4(g)}; \quad \Delta H^{\ominus} = -57{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}. \qquad (9.7)$$

$N_2O_{4(g)}$ (p.e. 21,2°C, $\Delta H_f^{\ominus} = 9{,}16\ \text{kJ mol}^{-1}$) tem sido bastante usado como oxidante de combustíveis de foguetes.

5. Veículos automotores na região metropolitana de São Paulo liberaram na atmosfera, no ano de 1988, 549 t dia^{-1} de NO_x, 568 t dia^{-1} de hidrocarbonetos e 3590 t dia^{-1} de CO. [Fonte: Secretaria do Meio Ambiente (SP). *Relatório de Qualidade do Ar na Região Metropolitana de São Paulo e em Cubatão - 1988*. São Paulo, 1989. p. 8]. Fergusson (1982) reporta que, em Los Angeles, 4 milhões de automóveis produzem 645 t dia^{-1} de NO_x, 1730 t dia^{-1} de hidrocarbonetos e 9470 t dia^{-1} de CO.

Exercício 9.3

Quando aparas de cobre são oxidadas, em um tubo de ensaio, por ácido nítrico diluído, o gás que se desprende se apresenta incolor logo acima da superfície da solução; um pouco mais ao alto, entretanto, torna-se castanho-avermelhado. Como podem ser explicadas essas observações?

Há ainda outros óxidos de nitrogênio: $N_2O_{3(g)}$ e $N_2O_{5(s)}$, anidridos dos ácidos nitroso e nítrico, respectivamente. Ambos são bastante instáveis.

9.3 Amônia e hidrazina: aspectos gerais

Sendo um intermediário na síntese do ácido nítrico e de fertilizantes nitrogenados, a amônia é um dos compostos mais importantes do nitrogênio.[6] Trata-se de um gás incolor (p.f. − 78°C, p.e. − 33°C), tóxico e de odor irritante característico. No estado líquido, é um dos solventes não-aquosos que mais tem sido usado para o estudo de reações químicas.

Pode ser preparada no laboratório pela reação entre uma base forte e um sal de amônio:

$$NaOH_{(aq)} + NH_4Cl_{(aq)} \rightarrow NH_{3(g)} + NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)}. \quad (9.8)$$

O par de elétrons não-ligantes da molécula de amônia confere-lhe o caráter de base de Lewis. Por exemplo, pela doação desse par de elétrons a um próton, forma o íon amônio. Se o próton provém de um ácido forte, a transferência é completa. O cloreto de amônio, por exemplo, é um sólido estável à temperatura ambiente:

$$NH_{3(g)} + HCl_{(g)} \rightarrow NH_4^+ Cl^-_{(s)}. \quad (9.9)$$

A molécula de amônia pode também doar seu par de elétrons a espécies metálicas, originando um grande número de complexos de coordenação, como foi exemplificado nos Cap. 7 e 8.

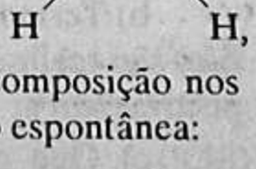
A solubilidade elevada da amônia em água deve-se principalmente à formação de ligações de hidrogênio entre essas espécies. O íon NH_4^+ é produzido, mas em pequena extensão:

$$NH_{3(g)} + H_2O_{(l)} = NH_{4(aq)}^+ + OH^-_{(aq)} \quad (9.10)$$
$$K_{25°C} = 1{,}8 \times 10^{-5}.$$

Exercício 9.4

Explique por que, ao contrário da amônia, metano e fosfina são muito pouco solúveis em água.

Além da amônia, o nitrogênio forma alguns outros hidretos binários. Abordaremos brevemente apenas a hidrazina,



um líquido fumegante e incolor (p.e. 113,5°C), cuja decomposição nos elementos é lenta à temperatura ambiente, mesmo sendo espontânea:

$$N_2H_{4(l)} \rightarrow N_{2(g)} + 2\,H_{2(g)} \quad (9.11)$$
$$\Delta G^\ominus = -149{,}2\ kJ\ mol^{-1}.$$

6. Em termos do **número de moléculas**, é o produto químico simples de maior fabricação no mundo.

Considerando seu caráter bastante endotérmico, $\Delta H_f^{\ominus}(N_2H_4, l) = 50{,}6\ kJ\ mol^{-1}$, a preparação da hidrazina não pode ser feita a partir dos elementos. No laboratório ou industrialmente, ela é obtida pela reação de amônia com hipoclorito, em meio alcalino. A reação total é a seguinte:

$$2\,NH_{3(aq)} + ClO^-_{(aq)} \rightarrow N_2H_{4(aq)} + Cl^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}. \qquad (9.12)$$

Exercício 9.5

Compare as forças eletromotrizes para a reação da eq. (9.12) em meios ácido e básico (Tab. 3.1 e Tab. 3.2). Em que meio ela é mais favorável?

A hidrazina é um agente redutor bastante versátil, já que ela pode ser oxidada em várias espécies diferentes. Como vimos nos Cap. 2 e 3, as *fem*'s de oxidação dependem do número de elétrons envolvidos na reação de redox e do pH do meio. A reação com iodo, em meio básico, é quantitativa (a constante de equilíbrio tem um valor superior a 10^{100} !):

$$N_2H_{4(l)} + 2\,I_{2(s)} + 4\,OH^-_{(aq)} \rightarrow N_{2(g)} + \\ + 4\,I^-_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)};\ \Delta E^{\ominus} = 1{,}69\ V. \qquad (9.13)$$

A hidrazina é utilizada na síntese de medicamentos, de produtos químicos, no tratamento de água para caldeiras e, juntamente com seus derivados alquilados, como combustível de foguetes e de ônibus espaciais.

No tratamento de água, além de eliminar o oxigênio dissolvido,

$$N_2H_{4(l)} + O_{2(g)} \rightarrow N_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)}, \qquad (9.14)$$

ela ainda funciona como inibidora de corrosão, reduzindo $Fe_2O_{3(s)}$ das caldeiras, o qual é poroso e solta-se facilmente (cf. a Seção 2.12) a $Fe_3O_{4(s)}$, bastante aderente.

Exercício 9.6

Antes da hidrazina, Na_2SO_3 era o agente redutor utilizado na remoção do oxigênio da água das caldeiras.

a) Qual é a massa de Na_2SO_3 necessária para remover 1000 g de $O_{2(g)}$? E de hidrazina? Em termos da massa de reagente consumido, qual redutor, Na_2SO_3 ou N_2H_4, é mais eficiente?

b) Termodinamicamente, qual das duas reações é mais favorável? Elas são realizadas em meio básico. Faça a comparação através das respectivas *fem*'s.

c) Que outra vantagem, apenas implícita no texto, o uso da hidrazina apresenta?

9.4 Obtenção industrial e usos da amônia

A transformação do nitrogênio atmosférico em compostos nitrogenados é denominada "fixação do nitrogênio". Mais comumente, pensa-se em compostos que possam ser assimilados pelas plantas. Entre eles, são mais importantes os nitratos, a amônia e os sais de amônio, como, por exemplo, NH_4NO_3 e $(NH_4)_2SO_4$.

Não obstante a reatividade muito pequena da molécula de nitrogênio, é fato que certas bactérias conseguem fixá-la a temperatura e pressão ordinárias . O mecanismo desse processo catalítico, que envolve complexos inorgânicos, é, atualmente, uma área de grande interesse em pesquisa. Sendo ele desvendado e levado à escala industrial, poderão ser produzidos fertilizantes e outros derivados nitrogenados com menores custos.

Industrialmente, o único método econômico para fixar o nitrogênio na atualidade é através de sua redução catalítica a NH_3. Esse processo foi desenvolvido na Alemanha por Fritz Haber, em colaboração com Carl Bosch; em 1913, a amônia já estava sendo produzida em escala industrial.[7]

$$N_{2(g)} + 3\,H_{2(g)} = 2\,NH_{3(g)};\ \Delta H^{\ominus} = -\,46{,}1\ kJ\ mol^{-1}. \qquad (9.15)$$

De acordo com o princípio de Le Chatelier, essa reação é favorecida em pressões elevadas e temperaturas baixas. Todavia, ela é muito lenta a temperaturas baixas e o processo torna-se oneroso a pressões muito elevadas. Assim, é necessário um meio-termo, que assegure velocidade, rendimento e custo razoáveis. Na prática, usam-se, em plantas modernas, pressões da ordem de 200 atm e temperaturas cerca de 400°C; óxido de ferro (II) é o catalisador.

Dependendo da disponibilidade, o hidrogênio pode ser obtido do gás natural, do gás liquefeito de petróleo, do gás de refinaria, da nafta, do coque ou por eletrólise. Mais recentemente, no Brasil, ele está sendo obtido do etanol.

Para o caso do gás natural, em que o principal componente é o metano, as reações envolvidas são as seguintes:

$$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{(g)} + 3\,H_{2(g)} \qquad (9.16)$$

$$2\,CH_{4(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2\,CO_{(g)} + 4\,H_{2(g)} \qquad (9.17)$$

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)}. \qquad (9.18)$$

7. Pela síntese da amônia, a partir de seus elementos, Haber recebeu o prêmio Nobel de Química em 1918. Bosch compartilhou o de 1931, pela invenção e desenvolvimento de métodos de síntese em altas pressões.

A fig. 9.3 apresenta um fluxograma para a obtenção industrial da amônia pelo processo de Haber.

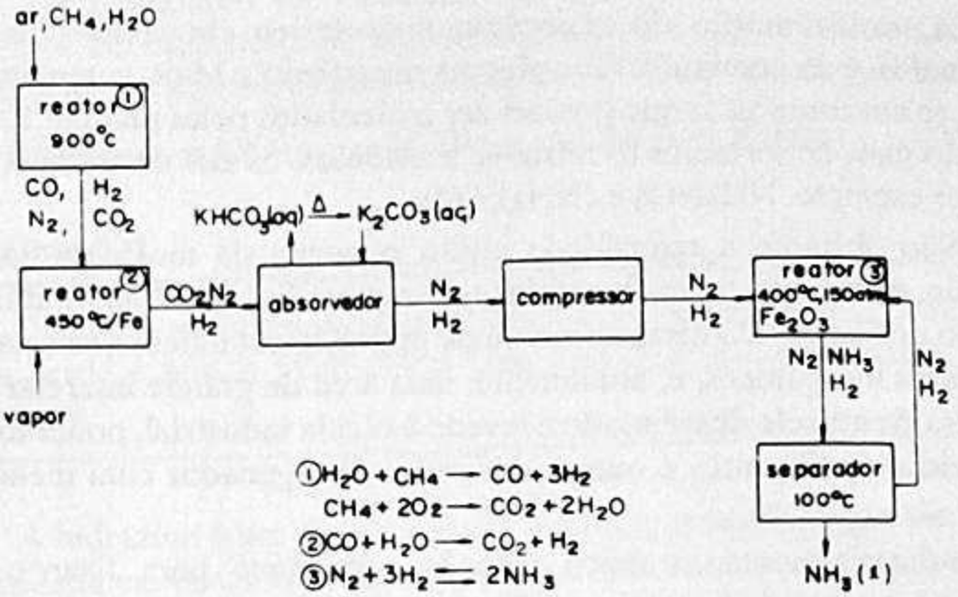


Figura 9.3. Fluxograma para a obtenção industrial da amônia.

Mais de 80% da amônia produzida no mundo ($\approx$ 100 milhões de toneladas por ano) é usada na indústria de fertilizantes. Nos países desenvolvidos, a aplicação direta de amônia líquida no solo é o mais comum (27%), seguida por NH_4NO_3 (19%), $CO(NH_2)_2$ (uréia) (14%), fosfatos de amônio (9%) e outros fertilizantes nitrogenados (12%).[8]

Além desses usos na agricultura, a amônia é também utilizada na fabricação de explosivos (através de sua oxidação a HNO_3) e na fabricação de fibras e plásticos, tais como náilon, raiom, poliamidas e poliuretanos.

9.5 Obtenção industrial e usos do ácido nítrico

O ácido nítrico, um líquido incolor e corrosivo, é um ácido forte e um bom agente oxidante. A maior parte de sua produção nos países desenvolvidos é usada na indústria de fertilizantes ($\approx$ 80%); em menor escala, mas ainda muito importante, é seu uso na fabricação de náilon (8%), explosivos (8%), medicamentos e na decapagem de metais.

O ácido nítrico é obtido quase que exclusivamente pela oxidação da amônia. A combustão normal da amônia produz $N_{2(g)}$:

$$4\,NH_{3(g)} + 3\,O_{2(g)} \rightarrow 2\,N_{2(g)} + 6\,H_2O_{(g)} \qquad (9.19)$$
$$\Delta H^{\ominus} = -1270\ kJ\ mol^{-1}.$$

Todavia, a reação mais importante, se bem que termodinamicamente menos favorável, é a que se passa na presença de um catalisador de Pt/Rh a 800°C, formando $NO_{(g)}$:

8. O uso da uréia como fertilizante tem aumentado, devido ao seu alto conteúdo de nitrogênio e ao fato de o nitrogênio útil ser liberado lentamente. As reações de síntese da uréia e de sua hidrólise no solo são as seguintes:

$$CO_{2(g)} + 2\,NH_{3(g)} \rightarrow CO(NH_2)_2 + H_2O$$

$$CO(NH_2)_2 + 2\,H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3.$$

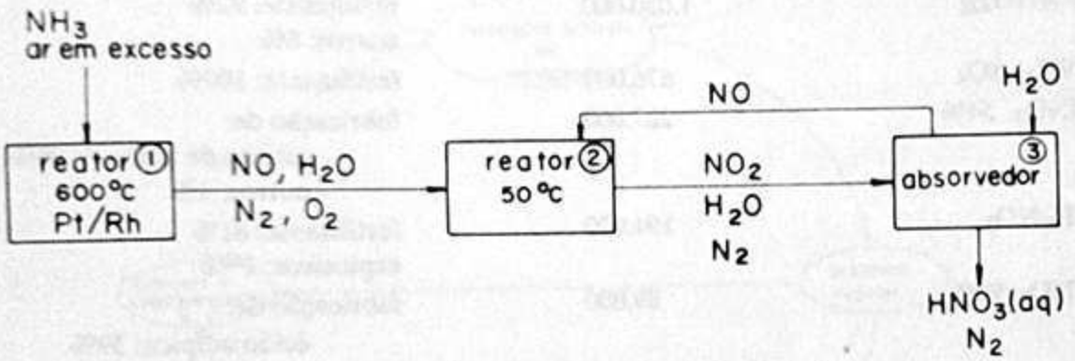
$$4\,NH_{3(g)} + 5\,O_{2(g)} \xrightarrow[800°C]{Pt/Rh} 4\,NO_{(g)} + 6\,H_2O_{(g)} \qquad (9.20)$$

$\Delta H^\circ = -950\ kJ\ mol^{-1}$.

A conversão catalítica de $NH_{3(g)}$ a $NO_{(g)}$ e a posterior transformação desse em ácido nítrico, eqs. (9.20) a (9.22), constituem o processo Ostwald,[9] desenvolvido no início deste século. Esse processo é a rota industrial (fig. 9.4) para a obtenção de compostos oxigenados do nitrogênio.

$$2\,NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2\,NO_{2(g)} \qquad (9.21)$$

$$3\,NO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow 2\,HNO_{3(aq)} + NO_{(g)} \ . \qquad (9.22)$$



① $4NH_3 + 5O_2 \longrightarrow 4NO + 6H_2O$

② $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$

③ $3NO_2 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3 + NO$

Figura 9.4. Fluxograma para a obtenção industrial do ácido nítrico.

Foi graças aos processos de Haber e de Ostwald que a Alemanha pôde continuar fabricando munições durante a primeira guerra mundial, não obstante o bloqueio naval que impedia àquele país a importação de nitrato do Chile. A fig. 9.5 indica a seqüência das reações envolvidas nesses processos, bem como na obtenção de alguns derivados importantes do nitrogênio.

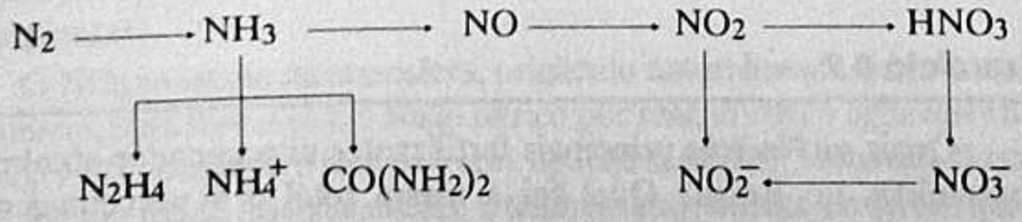


Figura 9.5. Principais rotas industriais para compostos nitrogenados.

9. W. Ostwald recebeu o prêmio Nobel em Química em 1909 pelos seus trabalhos na área de catálise.

A Tab. 9.2 relaciona, para o Brasil, o consumo aparente dos principais compostos nitrogenados, bem como alguns de seus usos mais freqüentes.

Tabela 9.2. Compostos nitrogenados: consumo aparente no Brasil em 1985.

compostos	consumo anual/t	usos mais importantes
NH_3	1.140.000	fabricação de: uréia: 49% fosfatos de amônio: 16% ácido nítrico: 11% nitrato de amônio: 3% sulfato de amônio: 3% outros: 18%
$CO(NH_2)_2$	1.050.000	fertilizante: 92% outros: 8%
$(NH_4)_2SO_4$	676.000	fertilizante: 100%
HNO_3 54%	227.000	fabricação de: nitrato de amônio: 96% outros: 4%
NH_4NO_3	194.000	fertilizante: 81% explosivos: 19%
HNO_3 98%	89.800	fabricação de: (*) ácido adípico: 39% toluenodiisocianato: 29% ind. fora do ramo: 32%
HNO_3 63%	36.600	fabricação de: HNO_3 98%: 100%
NH_4HCO_3	5.520	indústria alimentícia: 100%
NH_4Cl	4.960	pilhas secas: 70% galvanização: 10% resinas, colas, ind. farm. e alimentícia: 20%

(*) O ácido adípico e o toluenodiisocianato são usados, respectivamente, na fabricação do náilon e de poliuretanos. [Fonte: Centro de Pesquisas e Desenvolvimento. *Manual Econômico da Indústria Química – MEIQ*. 5. ed. Camaçari, 1987. v. 1, p. 295, v. 3, p. 300].

Exercício 9.7

Quais são os três principais fertilizantes nitrogenados atualmente consumidos no Brasil? Qual foi a massa total e a porcentagem de consumo de cada um deles em 1985?

9.6 O ciclo do nitrogênio

O ciclo do nitrogênio, fig. 9.6, indica as várias transformações químicas pelas quais esse elemento passa no meio-ambiente. Trata-se de um elemento dos mais importantes, já que é constituinte dos aminoácidos, dos quais são formadas as proteínas, essenciais à vida.

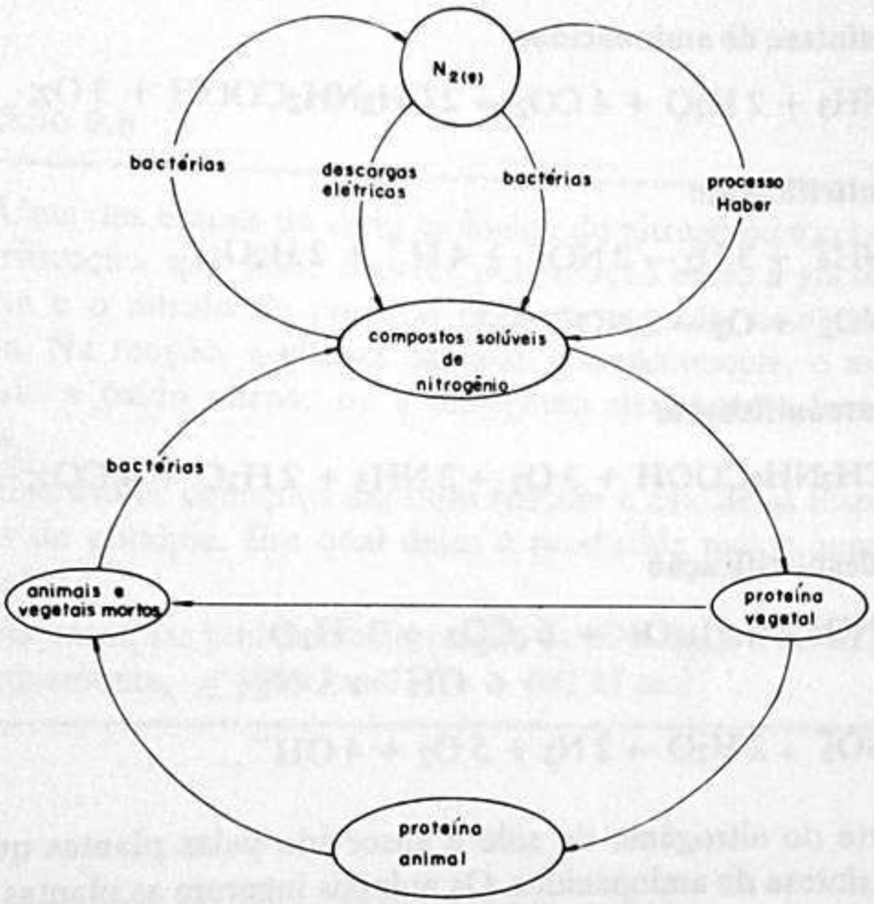


Figura 9.6. O ciclo do nitrogênio.

A atmosfera é o grande reservatório de nitrogênio. Entretanto, os animais e a maioria das plantas não conseguem assimilar diretamente o nitrogênio elementar. Esse deve ser previamente "fixado". Como já mencionamos, a fixação pode ocorrer por diversos mecanismos (fig. 9.6): o do processo de Haber, o da combustão do carvão, o das descargas elétricas na atmosfera e o mecanismo biológico (por bactérias associadas ou não a plantas).

O NO_2 presente na atmosfera, originado naturalmente ou pela ação do homem, transforma-se em ácido nítrico por reação com a água das chuvas, eq.(9.22), atingindo o solo na forma de "chuva ácida".[10] No solo, já existe nitrogênio fixado biologicamente e também proveniente de fertilizantes, da decomposição de plantas, animais mortos e dejetos animais.

10. Como veremos, o ácido sulfúrico é o outro componente importante da chuva ácida, que tem causado a degradação de monumentos históricos e provocado efeitos danosos na vegetação, em rios e em lagos. Chuvas com pH = 2 já foram observadas!

Diversas reações químicas do ciclo do nitrogênio ocorrem no solo, sob a ação de bactérias. Exemplos das mais importantes estão relacionados a seguir:

a) fixação:

$$N_2 + 3\,H_2 \rightarrow 2\,NH_3; \tag{9.23}$$

b) síntese de aminoácidos:

$$2\,NH_3 + 2\,H_2O + 4\,CO_2 \rightarrow 2\,CH_2NH_2COOH + 3\,O_2; \tag{9.24}$$

c) nitrificação:

$$2\,NH_4^+ + 3\,O_2 \rightarrow 2\,NO_2^- + 4\,H^+ + 2\,H_2O; \tag{9.25}$$

$$2\,NO_2^- + O_2 \rightarrow 2\,NO_3^-; \tag{9.26}$$

d) amonificação:

$$2\,CH_2NH_2COOH + 3\,O_2 \rightarrow 2\,NH_3 + 2\,H_2O + 4\,CO_2; \tag{9.27}$$

e) desnitrificação

$$6\,NO_3^- + C_6H_{12}O_6 \rightarrow 6\,CO_2 + 3\,H_2O + 6\,OH^- + 3\,N_2; \tag{9.28}$$

$$4\,NO_3^- + 2\,H_2O \rightarrow 2\,N_2 + 5\,O_2 + 4\,OH^-. \tag{9.29}$$

Parte do nitrogênio do solo é absorvido pelas plantas que o utilizam na síntese de aminoácidos. Os animais ingerem as plantas e incorporam os aminoácidos à proteína animal. A degradação das proteínas animal e vegetal leva, eventualmente, à produção de nitrogênio, que retorna à atmosfera, completando, dessa forma, o ciclo.

O homem tem interferido no ciclo natural do nitrogênio de diversos modos, mas principalmente através da aplicação de fertilizantes e da irrigação. Boa parte dos fertilizantes acaba sendo carregada pela água da chuva para cursos d'água e lagos, o mesmo acontecendo com a irrigação, que também remove do solo íons solúveis tais como NH_4^+, NO_2^- e NO_3^-. Ocorre, pois, a poluição das águas devido a um excesso de nutrientes. Esse fenômeno, conhecido como *eutroficação*, pode levar ao desaparecimento de um lago.

Isso ocorre da seguinte forma: a decomposição de grande quantidade de vegetais mortos consome muito oxigênio, levando à morte outros seres vivos que dele dependem; surgem maus odores devidos à decomposição anaeróbica que então ocorre; o material não decomposto acumula-se no fundo do lago que, aos poucos, vai sendo aterrado.[11]

11. Como veremos, os fosfatos são também responsáveis pela eutroficação de cursos d'água e de lagos.

Existe também a possibilidade de que a concentração de $N_2O_{(g)}$ esteja aumentando na estratosfera, eq. (9.28), o que, suspeita-se, pode ter efeitos danosos na camada de ozônio e afetar a proteção que essa substância oferece contra raios ultravioletas do sol. Como sabemos, o ozônio, ao absorver radiações na faixa de comprimentos de onda 220 nm $< \lambda <$ 320 nm, desempenha o importante papel de proteger a superfície da Terra dessas radiações.[12]

Exercício 9.8

Uma das etapas do ciclo biológico do nitrogênio é o processo de desnitrificação, que pode ocorrer pela reação entre a glicose de uma bactéria e o nitrato de potássio presente no solo, com produção de energia. Na reação, a glicose oxida-se completamente, o nitrogênio é reduzido a óxido nitroso ou a nitrogênio elementar e forma-se água líquida.

Escreva as equações das duas reações e calcule as respectivas variações de entalpia. Em qual delas é produzida maior quantidade de energia?

As entalpias padrão de formação de $KNO_{3(aq)}$ e de $KOH_{(aq)}$ são, respectivamente, -458 kJ mol^{-1} e -481 kJ mol^{-1}.

9.7 Fósforo: características gerais

O fósforo e o nitrogênio pertencem à mesma família da classificação periódica. Mesmo assim, apresentam propriedades bastante diferentes. Nesta Seção, analisaremos inicialmente as principais razões desse fato e veremos, em seguida, algumas características gerais do elemento.

Na Seção 9.8 faremos um breve estudo dos óxidos P_4O_6 e P_4O_{10} e da fosfina, PH_3, e teceremos considerações sobre a importância do fósforo em sistemas biológicos. Finalizaremos o estudo desse elemento na Seção 9.9, com a obtenção industrial e os usos do ácido fosfórico e dos fosfatos.

As configurações eletrônicas do fósforo e do nitrogênio são do tipo $s^2 p^3$. Portanto, sob um ponto de vista formal, ambos podem atingir uma configuração de gás nobre pela perda de 5 elétrons ou pelo ganho de 3. Considerando, entretanto, ser o fósforo *menos eletronegativo* do que o nitrogênio, ele apresenta mais freqüentemente números de oxidação *positivos*, o que também faz com que seja mais fácil reduzir N(V) do que P(V) e mais fácil oxidar P(−III) do que N(−III).

12. Por outro lado, devemos mencionar que o ozônio, gerado fotoquimicamente na troposfera, é um agente poluidor secundário dos mais sérios, danoso aos seres vivos e a vários materiais.

Exercício 9.9

Considere as *fem*'s de redução de P(V) a P(III) e de N(V) a N(III) em meio ácido:

$$H_3PO_{4(aq)} + 2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow H_3PO_{3(aq)} + H_2O_{(l)};\quad E^\ominus = -0{,}276\ V$$

$$NO^-_{3(aq)} + 3\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow HNO_{2(aq)} + H_2O_{(l)};\quad E^\ominus = 0{,}94\ V.$$

Poder-se-ia dizer que o ácido fosfórico é um bom agente oxidante? E o íon nitrato?

Para uma dada família na tabela periódica, é regra geral que a *diferença* de propriedades entre o primeiro elemento e o segundo é *maior* do que entre quaisquer outros elementos consecutivos dessa família. Essa característica não é exceção com o nitrogênio: o fósforo e seus compostos são bastante diferentes dos derivados correspondentes do nitrogênio.

Uma das razões para esse fato é o tamanho dos átomos. Em geral, o primeiro elemento de uma família é menor do que poderia ser previsto dos tamanhos dos outros elementos. Isso pode ser ilustrado pelos raios covalentes dos halogênios, reproduzidos na Tab. 9.3, em que ressaltam o valor excepcionalmente pequeno de r (F) e o valor elevado da diferença r (Cl) $-$ r (F).

Tabela 9.3. Raios covalentes dos halogênios e diferença entre raios de elementos consecutivos.

elemento	raio covalente/pm	diferença/pm
F	71	
		28
Cl	99	
		15
Br	114	
		10
I	133	

Como vimos na Seção 5.6, as estruturas de cristais iônicos estão relacionadas aos tamanhos dos íons. De modo semelhante, as estruturas das moléculas covalentes dependem dos tamanhos dos átomos participantes. Assim, enxofre e silício podem combinar-se com até 6 fluoretos

(SF_6 e SiF_6^{2-}), mas no máximo com 4 cloretos (SCl_4 e $SiCl_4$). No íon nitrato, NO_3^-, há 3 átomos de oxigênio ligados ao nitrogênio central, ao passo que no íon fosfato, PO_4^{3-}, são 4 os átomos de oxigênio.

Uma outra razão para as propriedades peculiares dos primeiros elementos de cada família está no fato de eles só possuírem 4 orbitais de valência (1 orbital *s* e 3 orbitais *p*).[13] Com isso, o maior número de ligações covalentes que um átomo pode formar é 4, o que corresponde a um máximo de 8 elétrons de valência. A "regra dos octetos" (Seção 5.7) é, portanto, obedecida por esses elementos.

Os elementos mais pesados de cada família, no entanto, possuem orbitais *d* de valência que podem participar de ligações químicas. Dessa forma, pode ocorrer a chamada "expansão do octeto" — um elemento, em um composto, possuir mais de 8 elétrons de valência. Por exemplo, enquanto o fósforo forma os compostos PCl_3 e PCl_5, apenas NCl_3 existe. Em PCl_5, violando a regra dos octetos, o fósforo apresenta 10 elétrons de valência.

Exercício 9.10

Considere os elementos centrais nas seguintes espécies: CH_4, $[SiF_6]^{2-}$, $BeCl_2$, $[Li(H_2O)_4]^+$, SbF_5, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, CO_2 e SF_6. Quantos elétrons de valência cada um deles tem? Para quais elementos ocorre expansão do octeto?

Uma terceira característica que distingue os primeiros elementos de cada família é a sua capacidade de formar ligações π *fortes* pela superposição lateral de orbitais atômicos. Os elementos mais pesados não conseguem aproximar-se o bastante para uma superposição lateral eficiente. Assim, enquanto o nitrogênio forma uma molécula diatômica gasosa, com uma ligação tríplice $N \equiv N$, o fósforo elementar, como veremos em breve, forma sólidos poliméricos em que ocorrem apenas ligações simples. De modo análogo, as moléculas de oxigênio e de dióxido de carbono apresentam ligações π e são gasosas à temperatura ordinária, enquanto enxofre e sílica são sólidos sem essas ligações.

Exercício 9.11

Utilize a Tab. 9.1 para verificar qual ligação, $N \equiv N$ ou $P \equiv P$, é mais forte. Como isso poderia ser previsto a partir da natureza dos átomos envolvidos?

13. Exceto, naturalmente, H e He.

O fósforo, que não ocorre livre na natureza, é encontrado comumente sob a forma de rocha fosfática, cujo componente principal é $Ca_3(PO_4)_2$. O fósforo elementar pode ser obtido dessa matéria-prima por redução com carbono, em forno elétrico a 1500°C; os íons cálcio são removidos com areia, que forma com esses íons uma escória de silicato de cálcio:

$$2\,Ca_3(PO_4)_{2(s)} + 6\,SiO_{2(s)} + 10\,C_{(s)} \rightarrow P_{4(g)} + 6\,CaSiO_{3(s)} + 10\,CO_{(g)}. \qquad (9.30)$$

Essa é uma reação bastante endotérmica, em que $\Delta H^{\ominus} = 3060\ kJ\ mol^{-1}$. Na prática, são gastos aproximadamente 15 MW h por tonelada de P_4 fabricado.

O vapor de fósforo produzido é condensado sob água, originando um sólido cristalino de p.f. 44°C. Esse sólido, conhecido como "fósforo branco", é constituído por moléculas tetraédricas de P_4 (fig. 9.7). Extremamente venenoso e reativo, inflama-se espontaneamente no ar e com os halogênios à temperatura ambiente; reage também diretamente com a maioria dos metais.

A alta reatividade do fósforo branco pode ser associada à tensão existente na molécula P_4, onde os ângulos de ligação têm o valor de apenas 60°. Isto equivale a dizer que E(P-P) em P_4 é menor do que em outros compostos em que os ângulos de ligação são maiores.

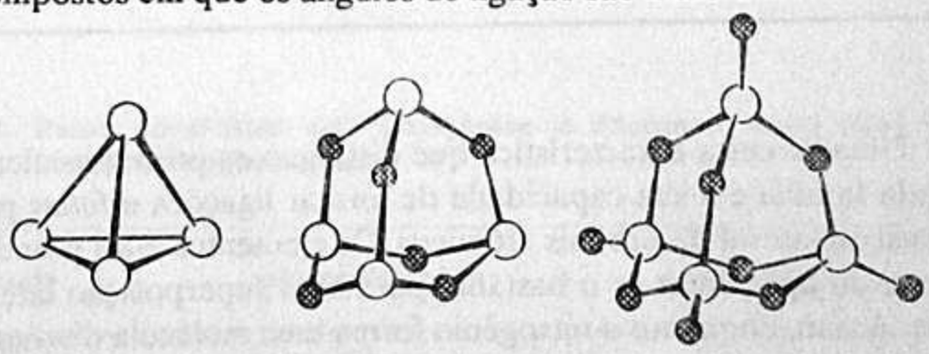


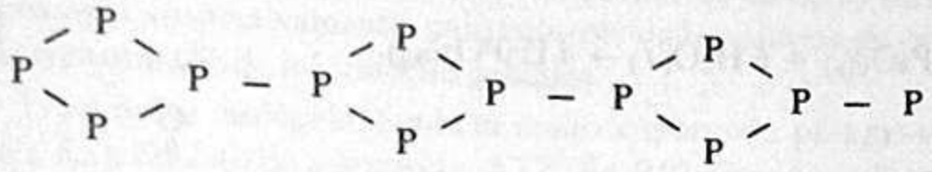
Figura 9.7. Estruturas das moléculas P_4, P_4O_6 e P_4O_{10}.

O fósforo branco, aquecido na ausência de ar por vários dias, origina o "fósforo vermelho", amorfo (p.f. $\approx$ 600°C), bem menos reativo e praticamente não-tóxico; o fósforo vermelho é o produto normalmente comercializado:

$$P_{4(branco)} \rightarrow P_{4(vermelho)};\quad \Delta H^{\ominus} = -29\ kJ\ mol^{-1}. \qquad (9.31)$$

Por tratamento térmico conveniente do fósforo vermelho amorfo,

podem-se obter diversas formas cristalinas de fósforo vermelho, provavelmente com a seguinte estrutura polimérica:



Há ainda o fósforo negro, a espécie termodinamicamente mais estável desse elemento, a qual pode ser obtida pelo aquecimento do fósforo branco sob pressão elevada.

Exercício 9.12

O fósforo elementar apresenta-se em três formas alotrópicas, todas contendo ligações P–P encadeadas. O encadeamento de ligações N–N não é, entretanto, favorecido termodinamicamente: basta lembrar que a hidrazina é instável com relação à decomposição nos elementos.

Mostre como os valores de E(N–N), E(P–P), E(N ≡ N) e E(P ≡ P) sugerem uma explicação para essas observações.

9.8 Alguns compostos do fósforo

Os dois principais óxidos do fósforo são $P_4O_{6(s)}$ e $P_4O_{10(s)}$, ambos cristalinos, cujas estruturas em fase gasosa podem ser consideradas como derivadas da molécula tetraédrica $P_{4(g)}$ (fig. 9.7).

Com relação a $P_{4(g)}$, $P_4O_{6(g)}$ possui um átomo de oxigênio entre cada par de átomos de fósforo, enquanto $P_4O_{10(g)}$ possui ainda átomos de oxigênio adicionais nos vértices do tetraedro.

$P_4O_{6(s)}$ pode ser obtido pela oxidação cuidadosa de fósforo branco, numa atmosfera de 75% de $O_{2(g)}$ e 25% de $N_{2(g)}$, a pressão reduzida. Oxidação ulterior de $P_4O_{6(s)}$ leva a $P_4O_{10(s)}$, que também pode ser obtido diretamente queimando-se fósforo branco no ar. Esses óxidos são, respectivamente, os anidridos dos ácidos fosforoso, H_3PO_3, e fosfórico, H_3PO_4 (fig. 9.8).

$P_4O_{10(s)}$, conhecido comumente como "pentóxido de fósforo" por causa de sua fórmula mínima, tem grande afinidade pela água. É um agente dessecante dos mais eficientes, sendo mesmo capaz de desidratar o ácido sulfúrico [ele próprio muito ávido por água – cf. a Seção 9.12 e a eq. (9.55)], gerando SO_3. O produto final da hidrólise de $P_4O_{10(s)}$ é o ácido fosfórico.

Se bem que menos ávido por água, $P_4O_{6(s)}$ hidrolisa-se à temperatura ambiente, formando o ácido fosforoso:

$$P_4O_{6(s)} + 6\,H_2O_{(l)} \rightarrow 4\,H_3PO_{3(aq)}. \qquad (9.32)$$

Figura 9.8. Estruturas dos ácidos fosforoso e fosfórico.

Exercício 9.13

H_3PO_4 é um ácido triprótico (possui 3 prótons ionizáveis), ao passo que H_3PO_3 é diprótico. Como isso pode ser explicado à luz de suas estruturas?

O principal hidreto de fósforo é a fosfina, $PH_{3(g)}$, gás incolor (p.e. − 87,7°C), insolúvel em água, muito reativo e venenoso. A fosfina pode ser preparada em laboratório por diversos métodos, entre os quais a hidrólise dos fosfetos de alumínio ou de cálcio:

$$AlP_{(s)} + 3\,H_2O_{(l)} \rightarrow PH_{3(g)} + Al(OH)_{3(s)}. \qquad (9.33)$$

Industrialmente, a fosfina é obtida pela hidrólise alcalina do fósforo branco:

$$P_{4(s)} + 3\,OH^-_{(aq)} + 3\,H_2O_{(l)} \rightarrow PH_{3(g)} + 3\,H_2PO_2^-{}_{(aq)}. \qquad (9.34)$$

A fosfina e derivados, tais como PR_3, PPh_3 e $P(OR)_3$ (R = alquil, Ph = fenil), são ligantes comuns na química de coordenação. Entretanto, esses compostos são bases de Lewis mais fracas do que a amônia. Isso pode ser explicado da seguinte forma.

Os ângulos de ligação HPH em PH_3 são de 93,3°, indicando que o átomo de fósforo praticamente não sofre hibridação, ou seja, que as ligações entre P e H se fazem através de orbitais *p* quase puros. Resulta disso que o par de elétrons não-ligantes da fosfina ocupa fundamentalmente um orbital *s* do fósforo, mais penetrante e, portanto, menos disponível para ser compartilhado.

Compostos de fósforo são essenciais em sistemas biológicos. Por exemplo, as moléculas de RNA e DNA, ésteres do ácido fosfórico, são responsáveis, respectivamente, pelo controle da biossíntese de proteínas e pela transmissão de informação genética.

Uma outra molécula, também muito importante para os seres vivos, é a do trifosfato de adenosina, ATP (fig. 9.9). Essa é uma fonte imediata de energia para reações bioquímicas, necessárias, por exemplo, para efetuar trabalho mecânico ou para sintetizar uma proteína.

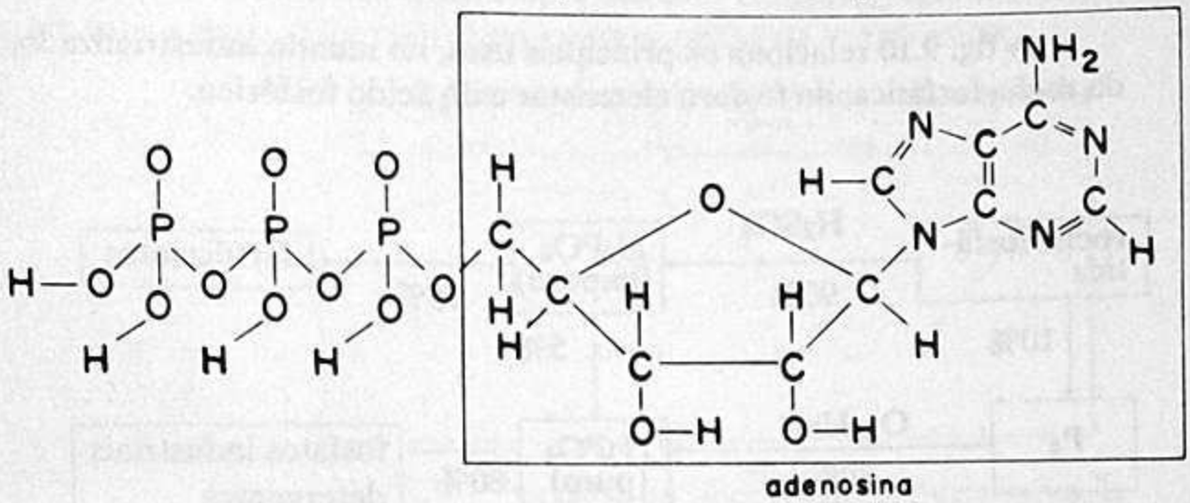
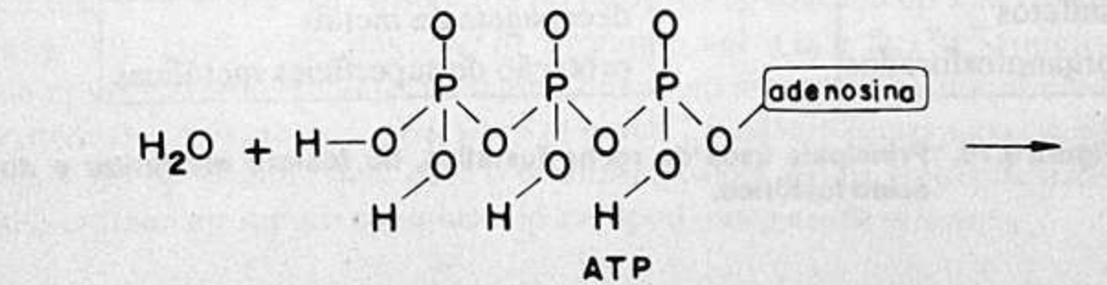
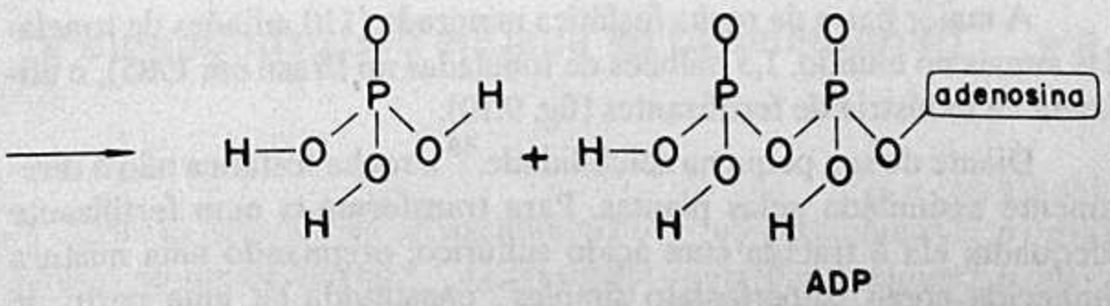


Figura 9.9. Molécula de trifosfato de adenosina, ATP.

A energia provém da reação de hidrólise do ATP, formando o difosfato de adenosina, ADP:





$$\Delta H^{\ominus} = -33 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\ominus} = -33 \text{ kJ mol}^{-1}. \qquad (9.35)$$

O ADP deve ser reconvertido em ATP. Para isso, é utilizada, em parte, a energia liberada na oxidação da glicose.

O fósforo, como $Ca_3(PO_4)_2$, também faz parte da estrutura dos dentes e dos ossos; o esmalte dos dentes é hidroxiapatita quase pura, $Ca_5(PO_4)_3(OH)$.[14]

9.9 Obtenção industrial e principais usos do ácido fosfórico e dos fosfatos

A fig. 9.10 relaciona os principais usos, no mundo industrializado, da rocha fosfática, do fósforo elementar e do ácido fosfórico.

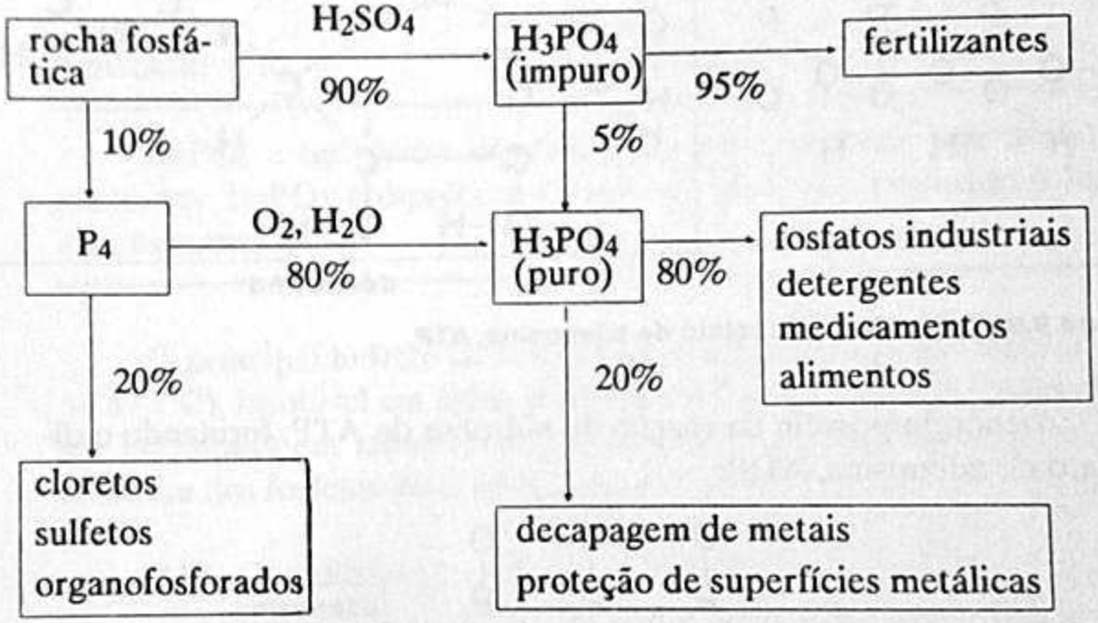


Figura 9.10. Principais usos da rocha fosfática, do fósforo elementar e do ácido fosfórico.

A maior parte da rocha fosfática minerada (110 milhões de toneladas anuais no mundo, 1,5 milhões de toneladas no Brasil em 1985), é utilizada na indústria de fertilizantes (fig. 9.10).

Diante de sua pequena solubilidade,[15] a rocha fosfática não é diretamente assimilada pelas plantas. Para transformá-la num fertilizante adequado, ela é tratada com ácido sulfúrico, originando uma mistura conhecida como "superfosfato simples", constituída de uma parte de $Ca(H_2PO_4)_{2(s)}$ e duas de $CaSO_{4(s)}$:

$$Ca_3(PO_4)_{2(s)} + 2\,H_2SO_{4(aq)} \rightarrow Ca(H_2PO_4)_{2(aq)} + 2\,CaSO_{4(s)}. \qquad (9.36)$$

14. A fluoretação da água visa a substituir, na hidroxiapatita, o íon hidróxido pelo fluoreto, obtendo-se a fluoroapatita — mais dura, menos solúvel e mais resistente à cárie dentária.

15. A constante do produto de solubilidade de $Ca_3(PO_4)_2$ é $1{,}3 \times 10^{-32}$

Usando-se excesso de ácido sulfúrico, obtém-se o ácido fosfórico:

$$Ca_3(PO_4)_{2(s)} + 3\,H_2SO_{4(aq)} + 2\,H_2O_{(l)} \rightarrow \rightarrow CaSO_4.2H_2O_{(s)} + 2\,H_3PO_{4(aq)}. \quad (9.37)$$

Se a rocha fosfática for tratada com H_3PO_4 em vez de H_2SO_4, o produto é apenas $Ca(H_2PO_4)_2$, denominado "superfosfato triplo", pois contém aproximadamente 3 vezes mais fósforo do que o superfosfato simples:

$$Ca_3(PO_4)_{2(s)} + 4\,H_3PO_{4(aq)} \rightarrow 3\,Ca(H_2PO_4)_{2(aq)}. \quad (9.38)$$

Tabela 9.4. Compostos de fósforo: consumo aparente no Brasil em 1985.

compostos	consumo anual/t	usos mais importantes
Superf. simples	1.920.000	fertilizante: 100%
H_3PO_4	745.000	$Ca(H_2PO_4)_2$: 58% $NH_4H_2PO_4$: 30% $(NH_4)_2HPO_4$: 8% outros: 4%
$Ca(H_2PO_4)_2$	606.000	fertilizante:100%
$NH_4H_2PO_4$	415.000	fertilizante:100%
$(NH_4)_2HPO_4$	161.000	fertilizante:100%
$CaHPO_4$	98.200	rações para aves: 48% sal para gado: 48% outros: 4%
$Na_5P_3O_{10}$	30.000	detergentes: 88% outros: 12%
Na_3PO_4	5.010	ind. açucareira: 40% detergentes: 28% indústria têxtil: 10% tratamento de água para caldeiras: 5% outros: 17%
PCl_3	4.000	defens. agrícolas: 100%

[Fonte: Centro de Pesquisas e Desenvolvimento. *Manual Econômico da Indústria Química — MEIQ*. 5. ed. Camaçari, 1987. v. 1, p. 304 – 314, v. 3, p. 215].

Uma pequena porcentagem da rocha fosfática é utilizada para a obtenção de fósforo branco, eq.(9.30). A maior parte desse é queimada no ar, formando P_4O_{10}, empregado na fabricação de H_3PO_4 de alta pureza. Os principais usos de H_3PO_4 puro (fig. 9.10) são na indústria de alimentos,[16] de detergentes, de medicamentos, na obtenção de fosfatos industriais, na decapagem de metais e na proteção do aço contra a ferrugem (o fosfato ligado ao ferro forma uma fina camada protetora).

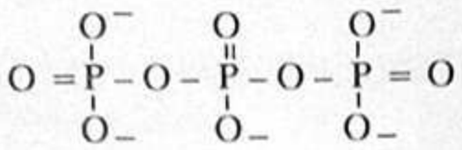


Figura 9.11. Estrutura do íon tripolifosfato, $P_3O_{10}^{5-}$.

O fósforo branco é também usado para a obtenção de outros derivados desse elemento, entre os quais sulfetos, cloretos e organofosforados, utilizados em inseticidas, aditivos para óleos e combustíveis, retardadores de chamas e plastificantes.

Na indústria de detergentes, é muito importante o tripolifosfato de sódio, $Na_5P_3O_{10(s)}$. Esse composto pode ser obtido pela calcinação a 450°C de uma mistura de $Na_2HPO_{4(s)}$ e $NaH_2PO_{4(s)}$:

$$2\,Na_2HPO_{4(s)} + NaH_2PO_{4(s)} \rightarrow Na_5P_3O_{10(s)} + 2\,H_2O_{(g)}. \qquad (9.39)$$

O íon tripolifosfato (fig. 9.11) forma quelatos solúveis com os íons Ca^{2+} e Mg^{2+}, principais responsáveis pela dureza de certas águas. As ligações com esses íons se fazem através dos átomos de oxigênio, carregados negativamente, em fósforos adjacentes. Dessa forma, são seqüestrados os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} que, de outra forma, produziriam compostos insolúveis com o detergente, interferindo em sua ação.

O íon $P_3O_{10}^{5-}$ também ajuda na dispersão de sujeira insolúvel, formando com ela suspensões coloidais, e funciona ainda como um tampão, mantendo o pH entre 9 e 10, faixa em que a ação dos detergentes é mais eficaz.

Alguns detergentes contêm de 35 a 50% de $Na_5P_3O_{10(s)}$. Entretanto, devido à poluição que o fosfato provoca (é o mesmo problema de eutroficação causada pelos nitratos), sua porcentagem em detergentes está limitada por lei em muitos países.[17]

A Tab. 9.4 relaciona, para o Brasil, o consumo aparente dos principais compostos de fósforo, bem como alguns de seus usos mais comuns.

16. Por exemplo, Coca-Cola e Pepsi-Cola contêm 0,05% de H_3PO_4, que produz um pH igual a 2,3.

17. O excesso de fosfatos na água de lagos pode ser combatido pela adição de sais solúveis de alumínio, que provocam a precipitação de $AlPO_4$.

9.10 Enxofre: características gerais

O enxofre elementar é um sólido amarelo, insolúvel em água e que existe em diversas formas alotrópicas. A mais comum e estável é o ciclooctaenxofre, $S_{8(s)}$, em que os átomos de enxofre formam anéis que lembram uma coroa (fig. 9.12). No estado nativo, o enxofre é encontrado em depósitos subterrâneos; combinado, ocorre em sulfetos e sulfatos metálicos, em sulfeto de hidrogênio (existente, por exemplo, no gás natural e no petróleo cru) e ainda em compostos organossulfurados (no carvão e no xisto betuminoso).

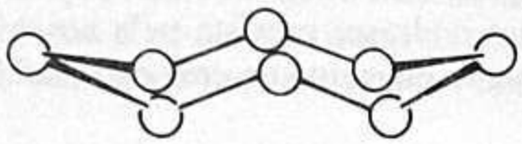


Figura 9.12. Estrutura do ciclooctaenxofre.

No estudo do enxofre, será oportuno que o comparemos ao primeiro elemento do Grupo VI, o oxigênio. Esses dois elementos são usados industrialmente muito mais do que os outros de sua família. O maior uso do oxigênio é na fabricação do aço. O do enxofre, como veremos, é na fabricação do ácido sulfúrico.

Oxigênio e enxofre possuem 6 elétrons no nível de valência e podem atingir configurações de gás nobre ganhando 2 elétrons extras. Quando isso ocorre, formam-se os ânions óxido e sulfeto:

$$O_{(g)} + 2\,e^- \rightarrow O^{2-}_{(g)};\ \Delta H^\ominus = 657\ kJ\ mol^{-1} \qquad (9.40)$$

$$S_{(g)} + 2\,e^- \rightarrow S^{2-}_{(g)};\ \Delta H^\ominus = 440\ kJ\ mol^{-1}. \qquad (9.41)$$

Se bem que esses sejam processos endotérmicos, a energia gasta pode ser recuperada ao formar-se um cristal iônico. Isso é particularmente verdadeiro com o íon óxido, relativamente pequeno, para o qual as energias de rede são bastante negativas. Os sais do íon sulfeto, que é maior e mais polarizável, apresentam maior caráter covalente do que os óxidos correspondentes.

Exercício 9.14

Utilize um ciclo de Born-Haber para calcular as energias de rede de $CaO_{(s)}$ e de $CaS_{(s)}$. Compare os resultados obtidos.

A eletronegatividade de Pauling do oxigênio é 3,4, enquanto a do enxofre é 2,6. Graças à sua menor eletronegatividade, são comuns para o enxofre números de oxidação positivos, até o valor máximo de 6. Através de seus orbitais $3d$, ele pode expandir o octeto; em SF_6, possui 12 elétrons de valência.

O enxofre combina-se em temperaturas moderadas com a maioria dos elementos. Isso não ocorre com o oxigênio, cujas reações geralmente necessitam de temperaturas elevadas para se iniciarem.[18]

Esse fato pode ser explicado pela dificuldade inicial de ser rompida a ligação dupla da molécula de oxigênio. Na molécula de enxofre, há apenas ligações simples, bem mais fracas. A ausência de ligações duplas no enxofre elementar pode ser prevista pela nossa discussão da Seção 9.10: somente o primeiro elemento de uma dada família forma ligações π fortes.[19]

Exercício 9.15

a) Considere os valores de E(S–S) e E(S=S) (Tab. 1.4). De posse desses valores e ainda de $\Delta H_f^\ominus$ ($S_{8,g}$) (Tab. A.1), calcule $\Delta H^\ominus$ da transformação $S_{8(s)} \rightarrow 4\ S_{2(g)}$. Ela é favorável termodinamicamente? E a transformação $S_{8(g)} \rightarrow 4\ S_{2(g)}$?

b) Note que a variação de entropia favorece os produtos dessas transformações. Assim, talvez seja necessário maior rigor na discussão de sua espontaneidade. Quais são os respectivos valores de $\Delta G^\ominus$? Alteram-se as conclusões do item a?

Uma outra comparação pertinente entre enxofre e oxigênio envolve sulfetos e óxidos.

Como sabemos, quanto ao comportamento ácido/base, além de uns poucos óxidos inertes, há três categorias de óxidos reativos: óxidos básicos (reagem com ácidos), óxidos ácidos (reagem com bases) e óxidos anfóteros (reagem com ácidos e com bases).[20] Os sulfetos, no entanto, não podem ser classificados de modo semelhante, pois reagem apenas com os ácidos. As equações 9.42 a 9.46 exemplificam cada um desses comportamentos.

$$O^{2-} + 2\,H^+ \rightarrow H_2O \qquad (9.42)$$

$$SO_3 + OH^- \rightarrow HSO_4^- \qquad (9.43)$$

$$Al_2O_3 + 6\,H^+ \rightarrow 2\,Al^{3+} + 3\,H_2O \qquad (9.44)$$

$$Al_2O_3 + 6\,OH^- + 3\,H_2O \rightarrow 2\,[Al(OH)_6]^{3-} \qquad (9.45)$$

$$S^{2-} + 2\,H^+ = H_2S. \qquad (9.46)$$

18. Depois de iniciadas, porém, as reações com o oxigênio prosseguem com grande liberação de energia, devido às ligações curtas e fortes que esse elemento forma.

19. A molécula $S_{2(g)}$, com uma ligação dupla S=S, é observada em temperaturas elevadas, mas a transformação $S_{8(s)} \rightarrow 4\ S_{2(g)}$ não é termodinamicamente favorável (cf. Exercício 9.15).

20. Alguns exemplos – óxidos básicos: Li_2O, Na_2O, K_2O, CaO, BaO, MnO, Fe_2O_3, CuO; óxidos ácidos: CO_2, NO_2, Cl_2O_7, P_4O_{10}, SO_2, SO_3, CrO_3, Mn_2O_7; óxidos anfóteros: Al_2O_3, BeO, Cr_2O_3, Mn_2O_3, ZnO, TiO_2, SnO_2, PbO; óxidos inertes (quanto ao comportamento ácido/base !): N_2O, CO.

Exercício 9.16

Complete e acerte as seguintes equações químicas:

$Na_2O + H^+ \rightarrow$

$CO_2 + OH^- \rightarrow$

$ZnO + H^+ \rightarrow$

$ZnO + OH^- \rightarrow$

$FeS + H^+ \rightarrow$

Ao contrário do que ocorre com os óxidos, os sulfetos de metais com números de oxidação elevados são instáveis ou não existem. Isso se deve ao fato de o íon sulfeto ser um bom agente redutor.

Exercício 9.17

Considerando as *fem*'s de redox apropriadas em meio ácido, calcule a *fem* da reação $Fe_2S_3 \rightarrow 2\ FeS + S$ e racionalize a não-existência de Fe_2S_3 nesse meio.

A maior parte do enxofre produzido é utilizada na fabricação do ácido sulfúrico (Seção 9.12). Entre outros usos desse elemento, citamos a vulcanização da borracha (processo para torná-la dura pela introdução de ligações *entre* as cadeias do polímero) e as indústrias de papel e celulose, raiom, celofane e inseticidas.

9.11 Alguns compostos do enxofre

Nesta Seção, consideraremos brevemente o dióxido e o trióxido de enxofre — os dois principais óxidos desse elemento — os sulfetos metálicos e o sulfeto de hidrogênio. O mais importante composto do enxofre, o ácido sulfúrico, será discutido na Seção 9.12.

O *dióxido de enxofre*, $SO_{2(g)}$, um gás incolor, denso e de odor sufocante, é produzido pela queima no ar do enxofre, do sulfeto de hidrogênio ou de outros compostos de enxofre. No laboratório, ele pode ser gerado pela ação de ácido clorídrico sobre sulfitos:

$$SO_3^{2-}{}_{(aq)} + 2\,H^+_{(aq)} = SO_{2(g)} + H_2O_{(l)}. \qquad (9.47)$$

O dióxido de enxofre, sob o ponto de vista formal, é o anidrido do ácido sulfuroso, H_2SO_3. Todavia, esse ácido não existe. As soluções aquosas de SO_2 contêm moléculas hidratadas dessa substância. São, en-

tretanto, bem conhecidos os sulfitos e os hidrogenossulfitos (bissulfitos), em que estão presentes os íons SO_3^{2-} e HSO_3^-, respectivamente.

A maior importância do dióxido de enxofre está no fato de ele ser um intermediário na fabricação do ácido sulfúrico. Todavia, ele é também usado para preservar comidas e bebidas, uma vez que é tóxico para organismos inferiores, tais como fungos; também evita a oxidação, ao combinar-se com o oxigênio. No estado líquido, é um importante solvente não-aquoso.

Estima-se que atividades humanas (metalurgia de sulfetos, queima de óleo e carvão) liberem na atmosfera 200×10^9 kg de enxofre por ano;[21] fontes naturais contribuem com 300×10^9 kg de enxofre por ano (principalmente como H_2S, oriundo da redução biológica de compostos contendo enxofre).

A poluição causada por atividades humanas é bastante séria, inclusive porque tende a estar concentrada em áreas densamente povoadas.[22] Na atmosfera, SO_2 transforma-se em SO_3, processo que é acelerado por catalisadores encontrados em gotículas de água. Também $NO_{2(g)}$, produzido nas áreas urbanas pelos automóveis, é um catalisador bastante eficiente:

$$NO_{2(g)} + SO_{2(g)} \rightarrow NO_{(g)} + SO_{3(g)} \qquad (9.48)$$

$$NO_{(g)} + \tfrac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow NO_{2(g)} \qquad (9.49)$$

$$SO_{2(g)} + \tfrac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow SO_{3(g)}. \qquad (9.50)$$

$SO_{3(g)}$, em contato com água, transforma-se em H_2SO_4, que retorna à superfície da terra como componente da chuva ácida.

Muitos esforços têm sido feitos objetivando remover pelo menos parte do SO_2 dos gases efluentes de usinas termoelétricas e de chaminés industriais. Sob o ponto de vista químico, isso não é muito difícil. SO_2 pode ser absorvido por $Ca(OH)_2$, ou reduzido a H_2S com CH_4, nafta ou carvão, seguido de conversão a enxofre elementar, com excesso de SO_2 e na presença de Al_2O_3 como catalisador:

$$2\,H_2S_{(g)} + SO_{2(g)} \rightarrow 3\,S_{(s)} + H_2O_{(l)}. \qquad (9.51)$$

Os maiores obstáculos são tecnológicos e econômicos.

21. Os países mais industrializados do mundo, entre os quais os Estados Unidos, a União Soviética, o Japão e a Alemanha, são os maiores consumidores de enxofre e também os países que mais poluem o meio ambiente.

22. Nos Estados Unidos, estima-se que 50% da poluição esteja restrita a 1,5% da área do país. No Brasil, provavelmente ocorre algo semelhante.

Exercício 9.18

Foram liberados, em 1988, 293 t dia^{-1} de $SO_{2(g)}$ na atmosfera da região metropolitana de São Paulo.[23] Suponha que $Ca(OH)_2$, a base mais barata existente, pudesse ser usado para absorver todo esse gás. Formar-se-ia, inicialmente, sulfito de cálcio; esse composto, diante das características redutoras do íon sulfito, seria rapidamente oxidado a

23. Secretaria do Meio Ambiente (SP). *Relatório de Qualidade do Ar na Região Metropolitana de São Paulo e em Cubatão - 1988.* São Paulo, 1989. p. 8.

sulfato pelo oxigênio do ar.

a) Escreva as equações químicas relativas às reações mencionadas acima.

b) $Ca(OH)_2$ é obtido por calcinação de calcáreo ($CaCO_3$) e hidratação do óxido de cálcio formado. Escreva as equações correspondentes.

c) Calcule as quantidades de calcáreo utilizado e de sulfato de cálcio produzido diariamente.

Além de todo o custo dessa operação, é criado um novo problema: o que fazer com a enorme quantidade de sulfato de cálcio obtido?

A oxidação do dióxido ao *trióxido de enxofre* é de extrema importância, uma vez que, como veremos na Seção 9.12, é uma etapa obrigatória na fabricação industrial do ácido sulfúrico. Quase a totalidade da produção de SO_3 — uma substância extremamente reativa — é convertida nesse ácido.

Os *sulfetos* são comuns na natureza. A pirita, FeS_2, é um dos minerais mais abundantes do enxofre, sendo muito utilizada como fonte desse elemento. Entre outros sulfetos importantes, citamos os de cobre, níquel, zinco, chumbo e arsênio, bem como o *sulfeto de hidrogênio*, $H_2S_{(g)}$.

Essa última substância é extremamente venenosa. Ocorre na natureza como produto de atividade vulcânica ou da decomposição de proteínas (o enxofre é constituinte de vários aminoácidos essenciais). Por exemplo, o odor característico de ovos podres provém de $H_2S_{(g)}$ produzido pela decomposição da albumina. No laboratório, o sulfeto de hidrogênio pode ser obtido pela reação entre sulfeto de ferro(II) e ácido clorídrico:

$$FeS_{(s)} + 2\,HCl_{(aq)} \rightarrow H_2S_{(g)} + FeCl_{2(aq)}. \qquad (9.52)$$

O sulfeto de hidrogênio é usado em laboratório na análise qualitativa de cátions metálicos.

9.12 Obtenção industrial e principais usos do ácido sulfúrico

O produto comercial, contendo 98% de H_2SO_4, é um líquido incolor e oleoso, de ponto de ebulição bastante elevado: 340°C. É um ácido forte, porém apenas o primeiro próton ioniza-se completamente:

$$H_2SO_{4(aq)} = H^+_{(aq)} + HSO_4^-{}_{(aq)}. \qquad (9.53)$$

A ionização do segundo próton é parcial:

$$HSO_{4(aq)}^{-} = H_{(aq)}^{+} + SO_{4(aq)}^{2-};\ K_a = 2 \times 10^{-2}. \quad (9.54)$$

Dessa forma, originam-se do ácido sulfúrico os hidrogenossulfatos (ou bissulfatos) e os sulfatos, que contêm, respectivamente, os íons HSO_4^- e SO_4^{2-}

O ácido sulfúrico é um agente desidratante eficiente. Na verdade, devido à sua avidez por água, para diluí-lo, deve-se adicionar cuidadosamente o ácido à água e nunca o contrário. Ele é capaz de degradar carboidratos a carbono elementar:

$$C_6H_{12}O_{6(s)} \longrightarrow 6\,C_{(s)} + 6\,H_2O_{(l)}. \quad (9.55)$$

Pelo fato de ser um ácido forte e de ponto de ebulição elevado, ele é utilizado para preparar outros ácidos, entre os quais o fosfórico, eq. (9.36), e o clorídrico, eq. (9.56):

$$H_2SO_{4(aq)} + 2\,NaCl_{(s)} \rightarrow 2\,HCl_{(g)} + Na_2SO_{4(aq)}. \quad (9.56)$$

Em termos da massa de substância produzida, o ácido sulfúrico é o principal produto químico industrial do mundo. Seus usos são tão variados e numerosos que a sua produção anual dá uma medida da atividade industrial de um país.[24]

A etapa crítica na fabricação do ácido sulfúrico é a oxidação de SO_2 a SO_3. Se bem que favorável termodinamicamente ($\Delta H^{\ominus} = -100\ kJ\ mol^{-1}$), a oxidação é lenta na ausência de um catalisador.

O primeiro processo industrial desenvolvido foi o das "câmaras de chumbo", em que o catalisador é o $NO_{2(g)}$, eqs. (9.48) a (9.50). Atualmente, esse processo quase não é mais usado. Ele cedeu lugar para o "processo de contato", que utiliza o pentóxido de vanádio como catalisador:

$$SO_{2(g)} + \tfrac{1}{2}\,O_{2(g)} \xrightarrow{V_2O_5} SO_{3(g)}. \quad (9.57)$$

O SO_3 formado é absorvido por H_2SO_4, formando-se o "óleum" ou "ácido sulfúrico fumegante", o qual, tratado com água, produz o ácido sulfúrico:

$$SO_{3(g)} + H_2SO_{4(l)} \rightarrow H_2S_2O_{7(l)} \quad (9.58)$$

$$H_2S_2O_{7(l)} + H_2O_{(l)} \rightarrow 2\,H_2SO_{4(aq)}. \quad (9.59)$$

Como fonte de SO_2, além de enxofre elementar (no Brasil, quase todo importado), há outros materiais, como a pirita e outros sulfetos. Na metalurgia do zinco, por exemplo, produz-se SO_2 na ustulação da blenda:[25]

$$ZnS_{(s)} + \tfrac{3}{2}O_{2(g)} \rightarrow ZnO_{(s)} + SO_{2(g)}. \quad (9.60)$$

No conjunto, as reações de obtenção do ácido sulfúrico liberam muita energia. A partir de $S_{8(s)}$, são liberados aproximadamente 600 kJ

24. Tem ocorrido uma mudança recente no perfil do uso do ácido sulfúrico: a maior parte de sua produção hoje em dia é usada na fabricação de fertilizantes [cf. a Seção 9.12]. Para a decapagem do aço, o ácido clorídrico o tem substituído. Assim, o consumo de H_2SO_4 está tendendo a tornar-se um indicador da atividade agrícola de um país.

25. A ustulação é um aquecimento na presença de ar. A Cia. Paraibuna de Metais, em Juiz de Fora, MG, produz 55.000 t ano^{-1} de H_2SO_4 por esse processo.

por mol de ácido produzido. Essa energia é usada para gerar eletricidade, em geral mais do que suficiente para a operação da fábrica.

As grandes instalações industriais brasileiras produzem cerca de 1.000 t dia^{-1} de ácido.[26] Nos Estados Unidos, a legislação exige que as emissões de SO_2 na atmosfera não ultrapassem 0,3% do enxofre queimado. Dentro desse limite, uma produção de 1.000 t dia^{-1} de ácido implica a liberação de 2 t dia^{-1} de SO_2 – o que não é muito quando comparado com outras fontes desse agente poluidor.

Como já foi mencionado, a maior parte do ácido sulfúrico fabricado é destinada à indústria de fertilizantes, eqs. (9.35) e (9.36). Outros usos incluem indústrias químicas em geral, indústrias metalúrgica e siderúrgica, de papel e celulose e refino de petróleo. A Tab. 9.5 relaciona, para o Brasil, o consumo aparente de ácido sulfúrico e dos principais compostos de enxofre, bem como alguns de seus usos mais comuns.

Tabela 9.5. Compostos de enxofre: consumo aparente no Brasil em 1985.

compostos	consumo anual/t	usos mais importantes
H_2SO_4	3.700.000	fertilizantes: 78% superfosfatos (47%) H_3PO_4 (30%) $(NH_4)_2HPO_4$ (1%) indústria química: 13% TiO_2 (5%) $Al_2(SO_4)_3$ (3%) HF (1%) $(NH_4)_2SO_4$ (1%) $Na_2Cr_2O_7$, DDT, fenol, $ZnSO_4$: (3%) outros usos: 9%
$Na_2S_2O_3$	195.000	revelação fotográfica: 95% tratamento de água: 5%
$NaHSO_3$	8.400	produção de $Na_2S_2O_3$: 53% indústria têxtil: 47%
$Na_2S_2O_5$	5.600	curtume: 51% papel e celulose: 15% revenda: 34%
Na_2SO_3	3.400	trat. água caldeira: 80% papel e celulose: 20%

[Fonte: Centro de Pesquisas e Desenvolvimento. *Manual Econômico da Indústria Química – MEIQ*. 5. ed. Camaçari, 1987. v. 3, p. 162].

26. A maior planta brasileira é a da Fosfértil, em Uberaba, MG, com capacidade para produzir 2.300 t dia^{-1}

Exercício 9.19

Compare a produção *per capita* de ácido sulfúrico, no Brasil e nos Estados Unidos, no ano de 1981. As populações desses países, naquele ano, eram de cerca de 125 e 230 milhões e as produções desse ácido, de 2,51 e de 37,2 milhões de toneladas, respectivamente. Comente os números obtidos.

9.13 Halogênios: características gerais

Entre todos os não-metais, os halogênios – F, Cl, Br, I e At – são os mais reativos, não sendo encontrados, por isso, livres na natureza. O último deles, o astato, é muito radioativo, tendo seu isótopo mais estável a meia-vida de apenas 8,3 horas. Por essa razão, sua importância não é grande e, futuramente neste Capítulo, estaremos nos referindo apenas aos quatro halogênios mais leves.

A configuração eletrônica dos halogênios é do tipo $ns^2\ np^5$, possuindo, pois, um elétron a menos do que os gases nobres. Suas propriedades químicas refletem esse fato, sendo comum a formação de compostos iônicos contendo íons haletos, X^-, ou o compartilhamento de um elétron, originando compostos covalentes.

As propriedades dos halogênios, algumas das quais estão relacionadas na Tab. 9.6, são mais semelhantes do que em qualquer outra família da classificação periódica, exceto a dos gases nobres. Também entre os halogênios, a diferença de propriedades entre o elemento do 1º período, o flúor, e o do 2º período, o cloro, é maior do que entre quaisquer outros halogênios consecutivos.

Todos os halogênios formam moléculas diatômicas em que, obviamente, o momento dipolar elétrico μ é igual a zero. Assim, as únicas forças de interação entre as moléculas são as forças de van der Waals. Essas, como vimos na Seção 5.16, aumentam com o volume molecular, o que explica a tendência observada nos pontos de fusão e ebulição dessas substâncias.

Exercício 9.20

a) Por que as moléculas X_2 dos halogênios têm $\mu = 0$?

b) Teria também a molécula de fluoreto de cloro, ClF, $\mu = 0$?

c) Que espécie tem ponto de ebulição mais elevado, ClF ou BrF? Quais são os dois principais fatores que devem ser considerados com referência a esse aspecto?

Tabela 9.6. Algumas propriedades dos halogênios (*)

	flúor	cloro	bromo	iodo
Ponto de fusão/K	53	172	266	387
Ponto de ebulição/K	85	238	332	457
Raio covalente/pm	58	100	114	134
Raio iônico/pm (NC = 6)	119	167	182	206
$\Delta H_i^\ominus$ / (kJ mol^{-1})	1681	1251	1140	1008
$E_{ae}^\ominus$ / (kJ mol^{-1})	−328	−349	−325	−295
Eletronegatividade	4,0	3,2	3,0	2,7
$E^\ominus/V$	2,87	1,36	1,07	0,535
E(X-X)/(kJ mol^{-1})	158	243	193	151
E(H-X)/(kJ mol^{-1})	568	432	366	298
$\Delta H_{hid}^\ominus$/(kJ mol^{-1})	−506	−364	−335	−293
$\Delta H_r^\ominus$/(kJ mol^{-1})	−918	−780	−742	−705

(*) $\Delta H_i^\ominus$: entalpia de ionização; $\Delta H_{ae}^\ominus$: entalpia de afinidade eletrônica; E(X–X): energia de ligação; $\Delta H_{hid}^\ominus$: entalpia de hidratação de $X_{(g)}$; $\Delta H_r^\ominus$: entalpia de rede de NaX.

A alta reatividade do flúor

O flúor é o mais reativo entre todos os elementos, só não reagindo diretamente com oxigênio, nitrogênio, hélio, neônio e argônio. Essa alta reatividade pode ser explicada quando se consideram os valores elevados das energias de ligação do flúor aos outros elementos e também o valor baixo de E(F-F). Isso pode ser facilmente compreendido com auxílio do ciclo termodinâmico da fig. 9.13, para a formação dos haletos de hidrogênio.

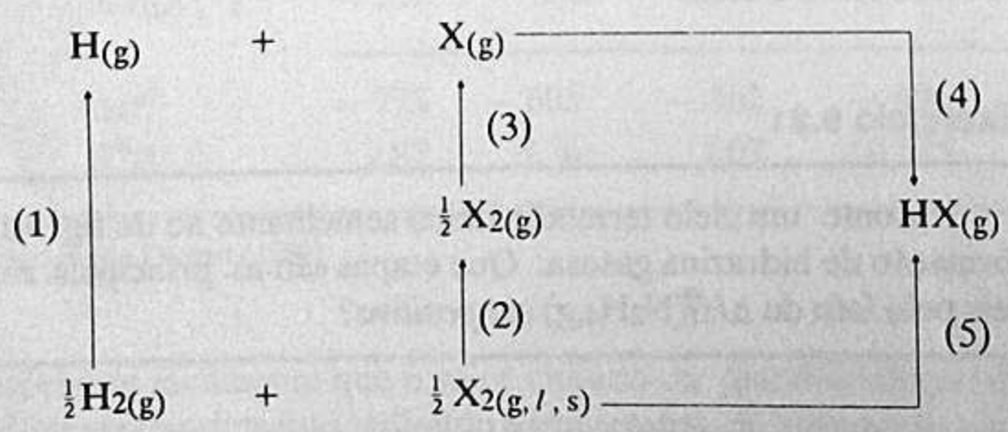


Figura 9.13. Ciclo termodinâmico para a formação de $HX_{(g)}$.

As entalpias padrão de formação de $HX_{(g)}$ (etapa 5 no diagrama) podem ser obtidas pela soma das entalpias correspondentes às etapas 1, 2, 3 e 4:

Etapa	$\Delta H^{\ominus}/(\text{kJ mol}^{-1})$	flúor	cloro	bromo	iodo
1	$\frac{1}{2}\ E(\text{H-H})$	218	218	218	218
2	$\Delta H_f^{\ominus}(X_2,g)$	0	0	16	31
3	$\frac{1}{2}\ E(\text{X-X})$	79	122	96	76
4	$-\ E(\text{H-X})$	−568	−432	−366	−298
5	$\Delta H^{\ominus}(HX,g)$	−271	− 92	− 36	27

A etapa 1 é, naturalmente, comum para todos os haletos de hidrogênio. Assim, [exceto por $\Delta H_f^{\ominus}(X_2,g)$, que é nula para flúor e cloro, mas que *desfavorece* a formação de HBr e de HI], as entalpias de formação dependem, de fato, de E(X-X) e E(H-X).

O pequeno valor de E(F-F) favorece as reações envolvendo o flúor, não só na perspectiva termodinâmica que acabamos de ver, mas, também muito importante, sob o ponto de vista cinético. A razão de E(F-F) ser baixa pode ser melhor entendida quando se considera a estrutura eletrônica da molécula F_2:

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}} - \ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:$$

Há 3 pares de elétrons não-ligantes em cada átomo de flúor e apenas uma ligação simples entre eles. Os pares não-ligantes repelem-se fortemente devido à sua proximidade, já que os átomos de flúor são muito pequenos. Resulta uma ligação longa (142 pm) e fraca.

Podemos ainda lembrar que fenômeno semelhante ocorre com a ligação simples N-N, que está presente na hidrazina e derivados, bem como na ligação simples O-O, nos peróxidos. Essas ligações são também relativamente fracas.

Exercício 9.21

Monte um ciclo termodinâmico semelhante ao da fig. 9.13 para a formação de hidrazina gasosa. Que etapas são as principais responsáveis pelo fato de $\Delta H_f^{\ominus}(N_2H_4,g)$ ser *positiva*?

Por que é tão elevada a fem de redução do flúor?

Desde nossos estudos de Eletroquímica nos Cap. 2 e 3, temos insis-

As entalpias padrão de formação de $HX_{(g)}$ (etapa 5 no diagrama) podem ser obtidas pela soma das entalpias correspondentes às etapas 1, 2, 3 e 4:

Etapa	$\Delta H^\ominus$/(kJ mol^{-1})	flúor	cloro	bromo	iodo
1	$\frac{1}{2}\ E$(H-H)	218	218	218	218
2	$\Delta H_f^\ominus(X_2,g)$	0	0	16	31
3	$\frac{1}{2}\ E$(X-X)	79	122	96	76
4	$-\ E$(H-X)	−568	−432	−366	−298
5	$\Delta H^\ominus$(HX,g)	−271	− 92	− 36	27

A etapa 1 é, naturalmente, comum para todos os haletos de hidrogênio. Assim, [exceto por $\Delta H_f^\ominus(X_2,g)$, que é nula para flúor e cloro, mas que *desfavorece* a formação de HBr e de HI], as entalpias de formação dependem, de fato, de E(X-X) e E(H-X).

O pequeno valor de E(F-F) favorece as reações envolvendo o flúor, não só na perspectiva termodinâmica que acabamos de ver, mas, também muito importante, sob o ponto de vista cinético. A razão de E(F-F) ser baixa pode ser melhor entendida quando se considera a estrutura eletrônica da molécula F_2:

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}} - \ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:$$

Há 3 pares de elétrons não-ligantes em cada átomo de flúor e apenas uma ligação simples entre eles. Os pares não-ligantes repelem-se fortemente devido à sua proximidade, já que os átomos de flúor são muito pequenos. Resulta uma ligação longa (142 pm) e fraca.

Podemos ainda lembrar que fenômeno semelhante ocorre com a ligação simples N-N, que está presente na hidrazina e derivados, bem como na ligação simples O-O, nos peróxidos. Essas ligações são também relativamente fracas.

Exercício 9.21

Monte um ciclo termodinâmico semelhante ao da fig. 9.13 para a formação de hidrazina gasosa. Que etapas são as principais responsáveis pelo fato de $\Delta H_f^\ominus(N_2H_4,g)$ ser *positiva*?

Por que é tão elevada a fem de redução do flúor?

Desde nossos estudos de Eletroquímica nos Cap. 2 e 3, temos insis-

tido que os halogênios são fortes agentes oxidantes. Em particular, o flúor é o oxidante mais forte conhecido. Os valores das *fem*'s de redução dos halogênios estão reproduzidos na Tab. 9.6.

É instrutivo analisar, sob o ponto de vista termodinâmico, por que o flúor tem uma *fem* de redução tão alta. Isto pode ser feito com o auxílio do ciclo da fig. 9.14.

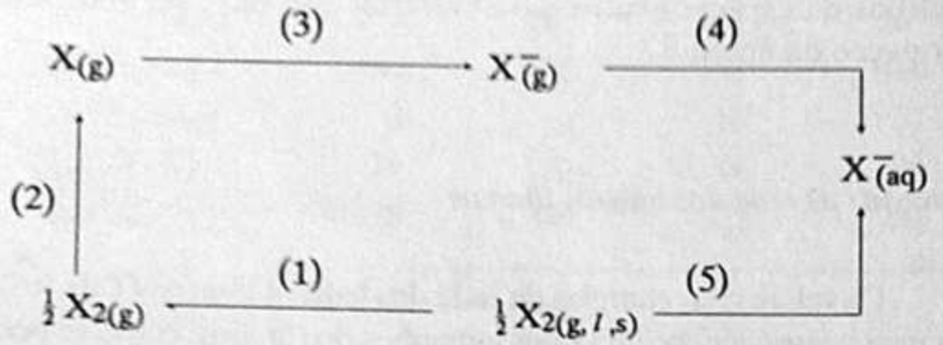


Figura 9.14. Ciclo para análise de $E^\ominus$ dos halogênios.

A *fem* de redução está associada[27] à variação de entalpia $\Delta H^\ominus$ correspondente à etapa **5** do diagrama da fig. 9.14, eq. (9.61):

$$\tfrac{1}{2}X_{2(g,l,s)} + e^- \rightarrow X^-_{(aq)}. \qquad (9.61)$$

Essa variação de entalpia pode ser calculada, para cada halogênio, pela soma das variações de entalpia das etapas **1, 2, 3** e **4**:

Etapa	$\Delta H^\ominus$/(kJ mol^{-1})	flúor	cloro	bromo	iodo
1	$\Delta H^\ominus(X_{2,g})$	0	0	16	31
2	$\frac{1}{2}\,E$(X-X)	79	122	96	76
3	$\Delta H^\ominus_{ae}$	− 328	− 349	− 325	− 295
4	$\Delta H^\ominus_{hid}$ (*)	− 524	− 378	− 348	− 308
5	$\Delta H^\ominus$	− 773	− 605	− 561	− 496
	$E^\ominus$/V	2,87	1,36	1,07	0,535

(*) Valores segundo Dasent (1982).

Percebe-se facilmente que o valor elevado da *fem* de redução do flúor pode ser primariamente atribuído à sua entalpia de hidratação muito negativa. Essa pode ser explicada pela alta densidade de carga do pequeno íon F^-, capaz de polarizar fortemente as moléculas de água.

27. Como sabemos, existem as relações $\Delta G^\ominus = -nF\Delta E^\ominus$, eq. (2.31), e $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$, eq. (2.28). Na medida em que a contribuição do termo $T\Delta S^\ominus$ não for particularmente elevada, a tendência nos valores de $\Delta H^\ominus$ e $\Delta E^\ominus$ é a mesma.

Contribui também para que a etapa 5 seja bastante exotérmica o pequeno valor de E(F-F).

Vale ainda notar que a afinidade eletrônica do flúor (etapa 3) não é tão negativa quanto se poderia esperar por extrapolação dos valores dos outros halogênios. Outra vez, isso pode ser explicado pelo pequeno tamanho do átomo de flúor, onde ocorre forte repulsão entre os 7 elétrons da espécie neutra e o 8º elétron que deve ser recebido para a formação do ânion F^-.

Energias de rede dos haletos iônicos

Os valores das energias de rede dos haletos iônicos (Tab. 9.6) são ainda uma conseqüência direta dos tamanhos dos ânions, como se pode inferir pela equação de Born-Landé, que estudamos no Cap. 5, eq. (5.9):

$$\Delta H_r^\ominus \approx E_r = \frac{NAZ_+Z_-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_n}\left(1-\frac{1}{n}\right). \qquad (9.62)$$

Para uma série de haletos de um mesmo metal, apenas A, n e r são variáveis nessa equação. Todavia, como sabemos, as variações de A e n nessas circunstâncias têm pouca influência no valor da energia de rede. Assim, os diferentes valores de $\Delta H_r^\ominus$ resultam, basicamente, da variação de r.

A formação dos haletos iônicos (consideraremos aqui os haletos de sódio), pode ser convenientemente analisada através de um ciclo de Born-Haber, como o da fig. 9.15:

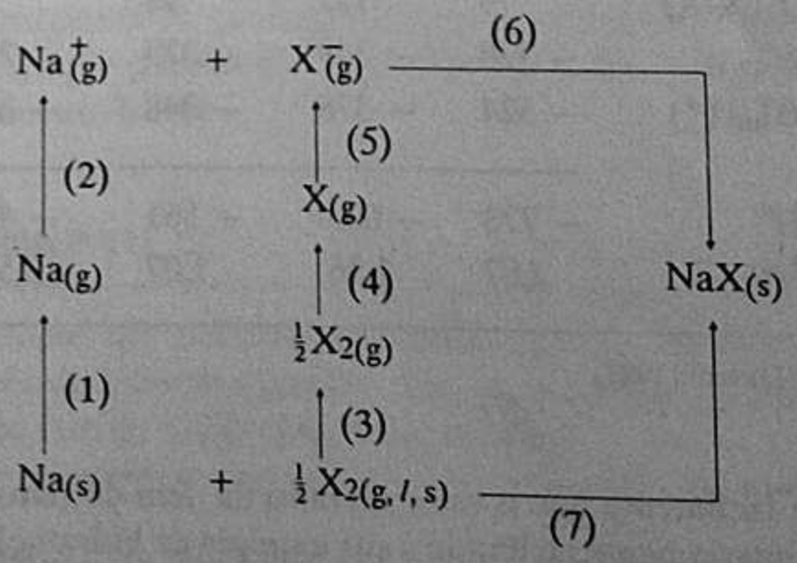


Figura 9.15. Ciclo termodinâmico para a formação de $NaX_{(s)}$

Esse ciclo permite que se monte o seguinte quadro:

Etapa	$\Delta H^{\ominus}$/(kJ mol^{-1})	flúor	cloro	bromo	iodo
1	$\Delta H_f^{\ominus}$ (Na,g)	107	107	107	107
2	$\Delta H_1^{\ominus}$(Na,g)	496	496	496	496
3	$\Delta H_f^{\ominus}$ ($X_{2,g}$)	0	0	16	31
4	$\frac{1}{2}E$(X-X)	79	122	96	76
5	$\Delta H_{ac}^{\ominus}$	−328	−349	−325	−295
	Soma parcial	354	376	390	415
6	$\Delta H_r^{\ominus}$	−918	−780	−74	−705
7	$\Delta H_f^{\ominus}$(NaX,s)	−564	−404	−352	−290

As etapas de 1 a 5, consideradas em conjunto, não mostram diferenças significativas entre os halogênios. Entretanto, a adição das energias de rede vai diferenciar de modo marcante os valores de $\Delta H_f^{\ominus}$, principalmente o do fluoreto de sódio.

A conclusão que se impõe, portanto, é que a estabilidade relativa dos haletos iônicos depende basicamente dos valores relativos das energias de rede. Sendo o íon fluoreto muito menor do que os demais íons haletos, a energia de rede que lhe é associada é a mais exotérmica, resultando serem os fluoretos os haletos iônicos mais estáveis.

Isso explica por que o fluoreto é capaz de estabilizar estados de oxidação elevados dos metais, como Ag(III), Cu(III) e Au(V). Com o fluoreto, a energia de rede será suficientemente negativa de modo a compensar a energia extra gasta na ionização do metal.[28]

9.14 Obtenção e usos dos halogênios e principais derivados

Obtenção dos elementos em laboratório

Os halogênios são tão reativos que não existem livres na natureza. No laboratório, com exceção do flúor, eles podem ser preparados pela oxidação química dos íons haletos.

Já vimos, na Seção 2.10, que o cloro pode ser obtido pela oxidação

28. Naturalmente, não está sendo feita a sugestão de que existam íons com carga tão elevada quanto Au^{5+} ou mesmo Ag^{3+} e Cu^{3+}. A discussão é apenas em termos formais.

de cloreto por dióxido de manganês, em meio ácido, com aquecimento:

$$MnO_{2(s)} + 2\,Cl^-_{(aq)} + 4\,H^+_{(aq)} = Mn^{2+}_{(aq)} + \\ + Cl_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)}. \qquad (9.63)$$

Exercício 9.22

Calcule $\Delta E^\ominus$ para a reação da eq. (9.63). A produção de cloro é termodinamicamente favorável? Explique por que o método funciona, a despeito do valor de $\Delta E^\ominus$.

Um outro método para a preparação em laboratório do cloro é através do gotejamento de $HCl_{(aq)}$ em cristais de permanganato de potássio, quando se desprende $Cl_{2(g)}$ a frio. O bromo pode ser obtido pela reação entre NaBr e MnO_2, na presença de ácido sulfúrico concentrado; o iodo, pela oxidação de $I^-_{(aq)}$ com ácido nítrico concentrado.

Exercício 9.23

Com relação às reações mencionadas no parágrafo anterior,

a) preencha os valores das *fem*'s de redox na tabela abaixo;

oxidação	$E^\ominus_{ox}$/V	redução	$E^\ominus_{red}$/V
$Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2$		$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$	
$Br^- \rightarrow \frac{1}{2}Br_2$		$MnO_2 \rightarrow Mn^{2+}$	
$I^- \rightarrow \frac{1}{2}I_2$		$NO_3^- \rightarrow NO_2$	

b) Compare as tendências observadas em $E^\ominus_{ox}$ e em $E^\ominus_{red}$.

c) Por que os agentes oxidantes escolhidos são progressivamente mais fracos?

d) Seria possível a obtenção de iodo através da oxidação de iodeto com permanganato em meio ácido padrão?

Obtenção industrial e principais usos

A Tab. 9.7 relaciona as principais matérias-primas para a obtenção industrial dos halogênios e a fig. 9.16 esquematiza sua preparação indus-

trial e principais usos.

Flúor

O flúor, sendo o mais poderoso agente oxidante conhecido, não pode ser obtido pela oxidação química do íon fluoreto. Ele é obtido pela eletrólise de uma mistura fundida de KF e HF anidro (p.f. 72°C).

A célula eletrolítica utiliza catodo de aço e anodo de carbono; suas paredes são feitas de "monel", uma liga de níquel e cobre na proporção aproximada de 2:1. O flúor ataca essa liga, porém forma-se uma camada superficial de fluoreto que impede reação ulterior. O hidrogênio , um subproduto na obtenção do flúor, deve ficar rigorosamente separado desse, uma vez que esses dois gases reagem explosivamente.

Tabela 9.7. Matérias-primas para a obtenção industrial dos halogênios.

halogênio	matéria-prima
flúor	CaF_2 (fluorita) e $Na_3[AlF_6]$ (criolita, mais rara)
cloro	NaCl (depósitos de sal-gema ou por evaporação da água do mar)
bromo	NaBr (água do mar)
iodo	$NaIO_3$ (contido no salitre do Chile) e NaI (águas salgadas de certas regiões petrolíferas)

O principal uso de flúor elementar é na produção de $UF_{6(g)}$, para a separação de isótopos de urânio através do processo de difusão gasosa. É também utilizado na produção de fluoropolímeros.

O fluoreto de hidrogênio tem maior importância comercial. É utilizado na fabricação de hidrocarbonetos fluorados, tais como o polímero poli(tetrafluoroeteno), $(CF_2CF_2)_n$, que é extremamente estável química e termicamente e também possui propriedades anti-aderentes. Os diversos tipos de "teflon" são derivados desse polímero. Outros hidrocarbonetos fluorados são utilizados como refrigeradores, em extintores de incêndio e como propulsores de aerossóis.

O uso difundido de clorofluoroidrocarbonetos ("freons"), como CCl_2F_2, em aerossóis, refrigeradores, plásticos e solventes, tem provoca-

do lamentáveis conseqüências na atmosfera terrestre, com a diminuição da camada de ozônio da estratosfera. Esses derivados de hidrocarbonetos são extremamente estáveis devido às fortes ligações flúor-carbono. Entretanto, na estratosfera, são decompostos fotoquimicamente e os radicais formados reagem com a molécula de ozônio, transformando-a em dioxigênio.

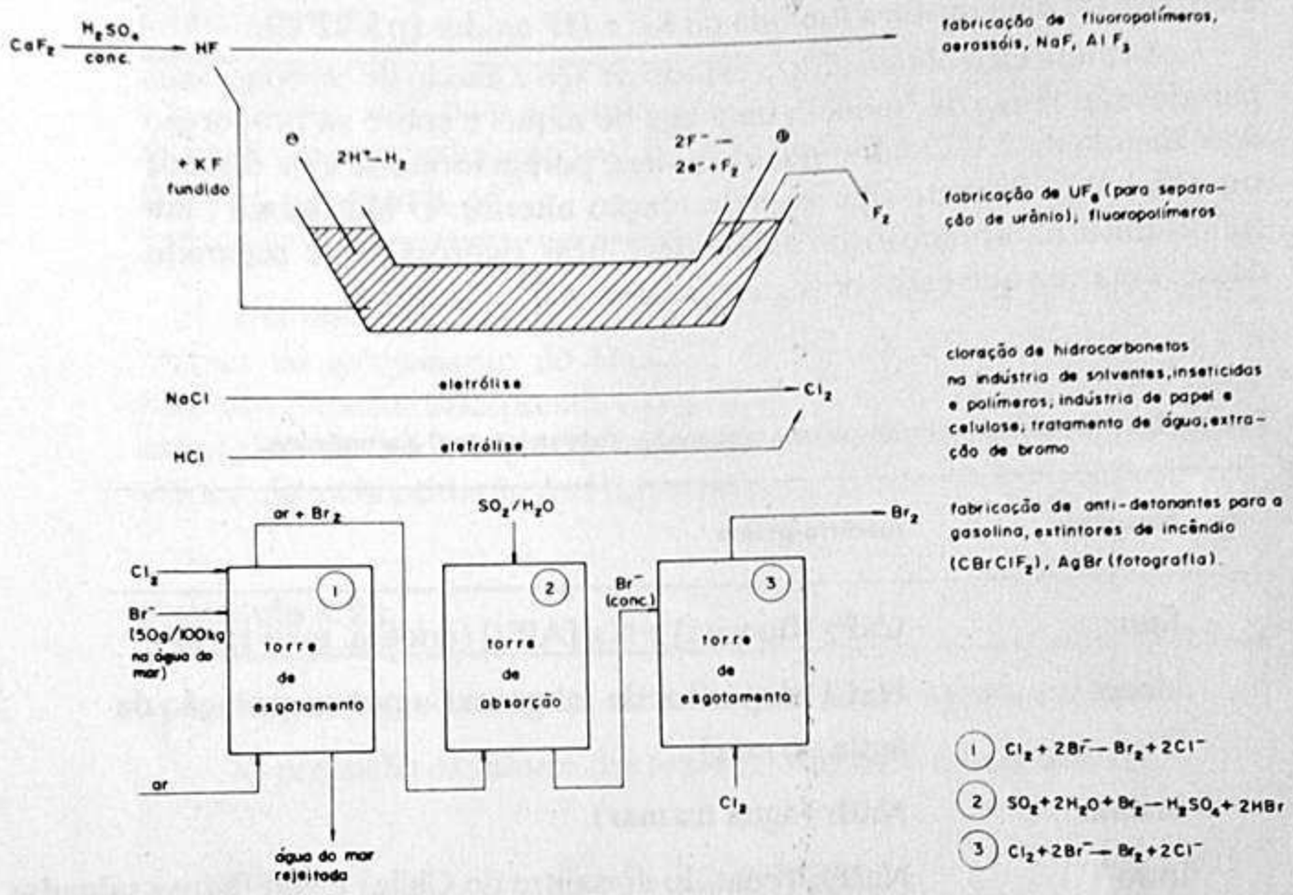


Figura 9.16. Preparação industrial e principais usos de flúor, cloro e bromo. [Adaptado de Wilson, D. E. *Essential Ideas in Inorganic Chemistry*. London, Hodder and Stoughton, 1978. p. 97].

A Tab. 9.8 relaciona, para o Brasil, o consumo aparente dos principais derivados do flúor e de alguns de seus usos mais freqüentes.

Exercício 9.24

Utilize as Tabs. 9.8 e 9.9 para comentar sobre o consumo relativo de derivados de flúor e cloro no Brasil.

Tabela 9.8. Flúor e derivados: consumo aparente no Brasil em 1985.

compostos	consumo anual/t	usos mais importantes
CaF_2	48.000	fabricação de HF: 100%
HF	16.000	AlF_3: 48% hidrocarbonetos fluorados: 26% Na_3AlF_6: 10% fertilizantes: 8% outros: 8%
H_2SiF_6	5.700	indústrias químicas: 78% fluoretação de água: 22%
Na_2SiF_6	4.000	fluoretação de água: 52% vidros: 17% metalurgia: 14% cerâmica: 14% fundição: 3%
NaF e $NaHF_2$	250	metalurgia: 67% galvanoplastia: 33%

[Fonte: Centro de Pesquisas e Desenvolvimento. *Manual Econômico da Indústria Química — MEIQ*. 5. ed. Camaçari, 1987. v. 3, p. 202].

Cloro

O cloro é obtido industrialmente quase que apenas pela eletrólise de $NaCl_{(aq)}$. Há dois tipos de células eletrolíticas em uso: a célula de diafragma e a de catodo de mercúrio.

Na primeira, as semi-reações de eletrodo são as seguintes:

no anodo de grafita: $2\,Cl^-_{(aq)} \rightarrow Cl_{2(g)} + 2\,e^-$;

no catodo de ferro: $2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow H_{2(g)}$.

Um diafragma de amianto mantém os produtos gasosos separados. A célula de diafragma consome menos energia elétrica, porém o hidróxido de sódio produzido é menos puro.

Na célula de mercúrio, em vez de $H_{2(g)}$, é produzido sódio no catodo, que forma um amálgama com o mercúrio. Numa segunda etapa do processo eletrolítico, o amálgama reage com água, formando-se $NaOH_{(aq)}$ e $H_{2(g)}$ e o mercúrio é regenerado:

no anodo de carbono: $Cl^-_{(aq)} \rightarrow \frac{1}{2}\,Cl_{2(g)} + e^-$

no catodo de mercúrio: $Na^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Na_{(l)}$

$Na_{(l)} + Hg_{(l)} \rightarrow Na/Hg_{(l)}$

no anodo de amálgama: $Na/Hg_{(l)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + Hg_{(l)} + e^-$

no catodo de grafita ou ferro: $H^+_{(aq)} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_{2(g)}$.

O mercúrio é reciclado, mas há uma perda de 100 a 200 g desse metal por tonelada de cloro produzido, o que se constitui numa fonte de poluição das mais graves.[29]

O cloro elementar é utilizado principalmente em indústrias químicas. Na síntese de hidrocarbonetos clorados, HCl é um subproduto importante; por exemplo, na produção de tetracloreto do carbono,

$$CH_{4(g)} + 4\,Cl_{2(g)} \rightarrow CCl_4 + 4\,HCl\,. \qquad (9.64)$$

É também utilizado na produção de polímeros como o policloreto de vinila (PVC) [$(CHClCH_2)_n$, um dos plásticos mais úteis], na produção de inseticidas (DDT, BHC),[30] na extração do bromo, como alvejante nas indústrias de papel e tecidos e no tratamento de água.

Nesse último uso, a ação bactericida do cloro é devida a ClO^-, produzido pelo seu desproporcionamento na água:

$$Cl_{2(g)} + 2\,OH^-_{(aq)} = Cl^-_{(aq)} + ClO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}. \qquad (9.65)$$

O íon hipoclorito, que oxida e destrói as bactérias, pode ser diretamente adicionado à água, na forma de hipoclorito de cálcio, $Ca(OCl)_2$.

No branqueamento da celulose pelo cloro, na indústria de papel, a formação de HOCl deve ser evitada, pois esse composto provoca a degradação da celulose. São usadas, portanto, condições ácidas, situação em que o desproporcionamento do cloro não é favorável. (Cf. Exercício 9.32).

Entre os derivados do cloro, o ácido clorídrico e o hipoclorito de sódio são os mais importantes. HCl é o ácido industrial mais barato, sendo extensamente utilizado para neutralização. NaOCl é usado principalmente na produção de água sanitária e, como alvejante, nas indústrias de tecidos, papel e celulose.

A Tab. 9.9 relaciona, para o Brasil, o consumo aparente do cloro e principais derivados, e seus usos mais freqüentes.

Exercício 9.25

Com relação ao Brasil e ao ano de 1985,

a) Qual foi o consumo alimentar aparente diário, *per capita*, de NaCl? A população brasileira era de aproximadamente 135 milhões de habitantes.

b) Supondo que todo o cloro e cloreto de hidrogênio tenham sido produzidos a partir de NaCl, quantas toneladas desse sal foram necessárias, no mínimo?

29. Mercúrio metálico pode sofrer metilação biológica, transformando-se no cátion CH_3Hg^+. Esse possui grande afinidade pelo enxofre de certas proteínas e é concentrado na cadeia alimentar. Na tristemente célebre baía de Minamata, no Japão, foram encontrados peixes com até 50 $\mu g\ g^{-1}$ de mercúrio! (A Organização Mundial de Saúde sugere que a dose tolerável de mercúrio é de 43 $\mu g\ dia^{-1}$ pessoa^{-1}, dos quais não mais de 29 μg na forma de CH_3Hg^+). A ingestão desse alimento contaminado produziu envenenamento em massa na população local, lesões irreversíveis em fetos, etc. A coordenação do mercúrio às proteínas pode destruir a atividade enzimática e afetar a permeabilidade de membranas no organismo.

30. O uso de pesticidas clorados é benéfico no controle de certas doenças, como a malária, e melhora a qualidade e o rendimento de muitas colheitas. Entretanto, esses compostos são bastante estáveis e tendem a concentrar-se na cadeia alimentar, provocando desequilíbrios nos ecossistemas; já foi detetado até no leite humano. Em muitos países, seu uso é, atualmente, controlado, dando-se preferência a inseticidas que se decompõem com menor dificuldade no meio-ambiente e a produtos naturais, como as piretrinas, produzidos por plantas.

Tabela 9.9. Cloro e derivados: consumo aparente no Brasil em 1985.

compostos	consumo anual/t	usos mais importantes
NaCl	2.500.000	indústria química: 55% pecuária: 24% alimentação humana: 10% outras indústrias: 11%
Cl_2	840.000	indústria química: 85% ind. de papel e celulose: 10% tratamento de água: 3% outros: 2%
HCl	170.000	ind. química e petroquímica: 74% ind. metalúrg. e siderúrgica.: 13% indústria alimentícia: 3% outros: 10%
NaClO	38.000	água sanitária: 19% ind. de papel e celulose: 16% tratamento de água: 8% indústria têxtil: 4% outros: 53%
$NaClO_3$	35.000	ind. de papel e celulose: 99% outros: 1%

[Fonte: Centro de Pesquisas e Desenvolvimento. *Manual Econômico da Indústria Química – MEIQ*. 5. ed. Camaçari, 1987. v. 3, p. 394].

Bromo

Ao contrário dos demais halogênios, o bromo não é encontrado em quantidades apreciáveis em depósitos terrestres. Praticamente todo o bromo utilizado é obtido da água do mar, que contém cerca de 0,5 kg t^{-1} de íon brometo.

Depois de o cloreto de sódio ter sido extraído da salmoura, $Br^-_{(aq)}$ é oxidado com $Cl_{2(g)}$ e o bromo elementar é removido na forma de vapor mediante borbulhamento de ar na solução. A reação, que já vimos, é a seguinte:

$$2\,Br^-_{(aq)} + Cl_{2(g)} \rightarrow Br_{2(l)} + 2\,Cl^-_{(aq)}. \qquad (9.66)$$

Os vapores de bromo são concentrados por absorção em SO_2/H_2O e,

em seguida, tratados de novo com cloro gasoso:

$$Br_{2(g)} + SO_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)} \rightarrow 2\,HBr_{(aq)} + H_2SO_{4(aq)} \quad (9.67)$$

$$2\,HBr_{(aq)} + Cl_{2(g)} \rightarrow Br_{2(l)} + 2\,HCl_{(aq)}. \quad (9.68)$$

Um dos principais usos do bromo é para a fabricação de 1,2-dibromoetano. Nos países em que se usa tetraetilchumbo(IV) como aditivo na gasolina, esse composto de bromo é utilizado simultaneamente para remover o chumbo da câmara de combustão na forma de $PbBr_2$, relativamente volátil.

O bromo é ainda empregado na fabricação de AgBr para filmes fotográficos, na produção de pigmentos, de hidrocarbonetos bromados e de papel para imprensa. No Brasil, não é grande o consumo desse elemento ou de seus derivados.

Iodo

Antigamente, o iodo era obtido das cinzas de certos vegetais marinhos, ricas em iodeto. Esse era extraído com água e depois oxidado a iodo elementar pelo tratamento com cloro gasoso.

Hoje, a principal fonte de iodo é $Ca(IO_3)_{2(s)}$, encontrado no salitre do Chile na proporção de 0,1%. Após $Ca(IO_3)_{2(s)}$ ser separado de $NaNO_{3(s)}$ por sucessivas cristalizações, o íon iodato é reduzido a iodeto com bissulfito:

$$2\,IO_{3(aq)}^{-} + 6\,HSO_{3(aq)}^{-} \rightarrow 2\,I_{(aq)}^{-} + 6\,SO_{4(aq)}^{2-} + 6\,H_{(aq)}^{+}. \quad (9.69)$$

A seguir, o iodeto obtido reage com suficiente água-mãe, consumindo nova quantidade de iodato e liberando iodo elementar:

$$5\,I_{(aq)}^{-} + IO_{3(aq)}^{-} + 6\,H_{(aq)}^{+} \rightarrow 3\,I_{2(s)} + 3\,H_2O_{(l)}. \quad (9.70)$$

Um método mais recente aproveita o iodeto, encontrado nas águas salgadas de certas regiões petrolíferas, oxidando-o com cloro ou com o íon nitrito.

O iodo e os iodetos não são utilizados em grande escala industrialmente. Há, entretanto, algumas aplicações importantes, tais como na síntese de TiI_4 (catalisador) e na fabricação de AgI (usado em algumas emulsões fotográficas e para nucleação de nuvens). O iodo é ainda usado em lâmpadas de iodo-quartzo e como antisséptico e desinfetante.

Iodeto e iodato de potássio são usados na indústria farmacêutica e de alimentos. Como suplemento alimentar, KIO_3 é adicionado ao sal de cozinha, pois o iodo é essencial para a formação da tiroxina, hormônio da tireóide.

Esses dois sais são obtidos a partir da reação de iodo elementar com hidróxido de potássio:

$$3\,I_{2(s)} + 6\,KOH_{(aq)} \rightarrow 5\,KI_{(aq)} + KIO_{3(aq)} + 3\,H_2O_{(l)}\,. \qquad (9.71)$$

Parte do iodato é separada como produto final. O restante da solução é levada a seco, fundida e aquecida até cerca de 600°C, quando todo o iodato se transforma em iodeto, com liberação de oxigênio gasoso.

A Tab. 9.10 relaciona, para o Brasil, o consumo aparente do iodo e de seus principais derivados, bem como alguns de seus usos mais freqüentes.

Tabela 9.10. Iodo e derivados: consumo aparente no Brasil em 1985.

compostos	consumo anual/t	usos mais importantes
I_2	290	fabricação de KI, KIO_3 e NaI
KI	240	indústria farmacêutica: 90% agropecuária: 10%
KIO_3	120	indústria alimentícia: 100%
NaI	8	indústria farmacêutica: 100%

[Fonte: Centro de Pesquisas e Desenvolvimento. *Manual Econômico da Indústria Química —MEIQ*. 5. ed. Camaçari, 1987. v. 3, p. 227].

9.15 Algumas reações dos halogênios e compostos

A química dos halogênios é muito vasta e só teremos oportunidade de discutir aqui uns poucos aspectos. Começaremos com algumas reações do flúor e prosseguiremos com as reações entre os halogênios e o hidrogênio, em que se formam os haletos HX. Em seguida, veremos brevemente os métodos usados para a preparação desses compostos.

Já tendo sido discutidas, no Cap. 3, as reações de redox em solução aquosa de halogênios, íons haletos, oxoânions e derivados, elas serão nesse ponto apenas mencionadas. Encerrando a Seção, apresentaremos dois esquemas de reações envolvendo o cloro.

Flúor

O flúor reage direta e rapidamente com todos os metais. Com alguns, como cobre e níquel ou a liga "monel", forma-se uma camada superficial não-reativa de fluoreto. O flúor ataca também o vidro, o quartzo e a sílica, se bem que as reações são lentas na ausência de HF. Dessa forma, pode-se trabalhar com o flúor em aparelhagem de vidro, desde que traços de HF tenham sido removidos. As reações do quartzo com F_2 e HF são as seguintes:

$$SiO_{2(s)} + 2\,F_{2(g)} \rightarrow SiF_{4(g)} + O_{2(g)} \qquad (9.72)$$

$$SiO_{2(s)} + 4\,HF_{(g)} \rightarrow SiF_{4(g)} + 2\,H_2O_{(l)}. \qquad (9.73)$$

Exercício 9.26

Calcule as variações de entalpia padrão das reações acima e discuta sua viabilidade termodinâmica.

Haletos de hidrogênio

A reatividade dos halogênios diminui com o aumento de Z, o número atômico. Em particular, nas Seções anteriores, tivemos ocasião de discutir a alta reatividade do flúor. Com o hidrogênio, esse elemento reage explosivamente, mesmo a temperaturas muito baixas e no escuro:

$$H_{2(g)} + F_{2(g)} \rightarrow 2\,HF_{(g)};\ \Delta H^{\ominus} = -\,542{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}. \qquad (9.74)$$

O cloro também explode em mistura com o hidrogênio, porém apenas na presença de luz solar. As reações com bromo e iodo são bem mais lentas e menos favorecidas termodinamicamente.

Os íons haletos, tratados com um ácido forte e não-volátil, liberam os haletos de hidrogênio. O ácido fluorídrico, industrialmente ou em laboratório, pode ser preparado pela reação entre fluorita e ácido sulfúrico concentrado:

$$CaF_{2(s)} + H_2SO_{4(aq)} \rightarrow 2\,HF_{(g)} + CaSO_{4(s)}. \qquad (9.75)$$

O ácido clorídrico pode ser preparado de modo semelhante, utilizando-se NaCl e ainda ácido sulfúrico. Esse ácido, entretanto, é um agente oxidante suficientemente forte para que não possa ser usado na obtenção de HBr e HI: os produtos seriam contaminados por bromo e iodo elementares. O ácido fosfórico é geralmente usado em seu lugar.

Exercício 9.27

Qual ácido é um oxidante mais forte: o sulfúrico ou o fosfórico? Considere os valores das *fem*'s de redução de S(VI) a S(IV) e de P(V) a P(III).

Redox em solução aquosa

Reações de redox em solução aquosa envolvendo os halogênios foram discutidas nos Cap. 2 e 3. Em particular no estudo dos diagramas de Latimer e de Frost, analisamos reações de desproporcionamento em diversos meios e, de modo mais amplo, a estabilidade termodinâmica das espécies em soluções aquosas. Muitos exemplos e exercícios envolveram compostos halogenados. Assim, não obstante a relevância desses aspectos, não acreditamos que seja necessário retornarmos a eles aqui.

Exercício 9.28

Utilize as *fem*'s de redox apropriadas para justificar as seguintes observações: uma solução em que se sabe estar presente um íon haleto é agitada com cloro e tetracloreto de carbono. Se iodeto estiver presente, a camada orgânica adquire a cor púrpura; se, em vez, brometo estiver presente, ela fica marrom; se o íon haleto for o cloreto, nada acontece.

Com exceção do flúor, os demais halogênios podem compartilhar elétrons com o oxigênio para formar oxácidos[31] de fórmula geral HXO_n, onde n varia de 1 a 4, correspondendo a halogênios com números de oxidação 1+, 3+, 5+ e 7+, respectivamente. A não ser por $HBrO_2$, todos eles são conhecidos. Conforme pode ser facilmente inferido pelos diagramas de Frost, essas espécies são agentes oxidantes fortes, particularmente em meio ácido.

Exercício 9.29

a) Utilizando os diagramas de Frost apropriados, considere as reduções de cloro, bromo e iodo, de 7+ para 5+. Ordene esses

31. O flúor forma o ácido HOF, muito instável, que se decompõe em HF e O_2 com uma meia-vida de apenas 30 minutos.

elementos, para cada meio, segundo a ordem *crescente* de seu poder oxidante. É possível generalizar, estabelecendo o meio em que são oxidantes mais poderosos?

b) Repita esse exercício para as reduções de 5+ a 1+.

Cloro

A fig. 9.17 esquematiza uma série de reações de oxoânions do cloro e espécies relacionadas. Muitas foram vistas no texto e a maioria das reações de redox pode ser entendida apenas à luz das *fem*'s das espécies nos meios considerados.

A fig. 9.18 sumariza a química do cloro com os números de oxidação zero e 1−. A maioria dessas reações foram abordadas no texto. Os outros halogênios apresentam reações semelhantes mas, naturalmente, há tendências e particularidades, algumas das quais nós apontamos. Para maiores detalhes da química dos halogênios e, na verdade, dos elementos em geral, recomendamos a excelente obra de Greenwood & Earnshaw (1986) ou o clássico trabalho de Cotton & Wilkinson (1988), já em sua 5a. edição; para uma abordagem menos exaustiva, porém inovadora, sugerimos o texto de Wulfsberg (1987).

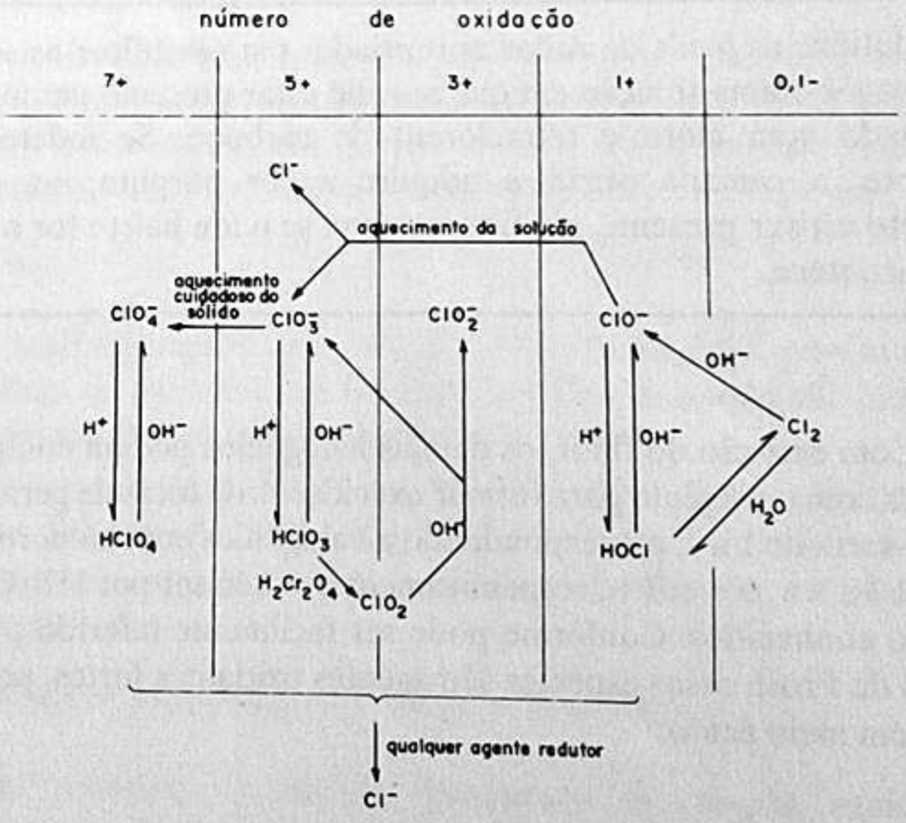


Figura 9.17. Reações de oxoânions do cloro e de algumas espécies relacionadas. [Adaptado de Wilson, D. E. *Essential Ideas in Inorganic Chemistry*. London, Hodder and Stoughton, 1978. p. 100].

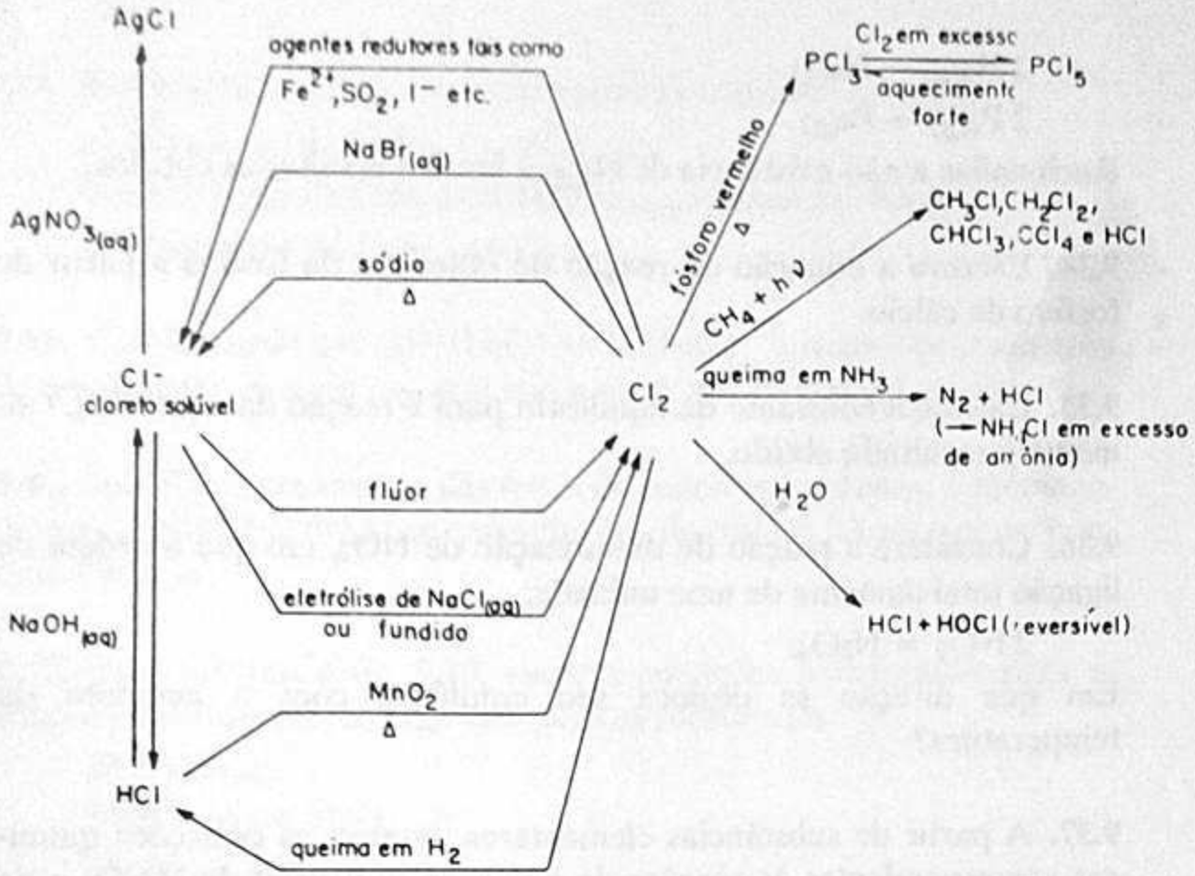


Figura 9.18. Sumário da química do cloro com os números de oxidação zero e 1−. [Adaptado de Wilson, D. E. *Essential Ideas in Inorganic Chemistry*. London, Hodder and Stoughton, 1978. p. 104].

9.16 Exercícios suplementares

9.30. Qual é o calor liberado pela reação entre dois moles de hidrazina e um mol de tetróxido de dinitrogênio, ambos gasosos? São produzidos $N_{2(g)}$ e $H_2O_{(g)}$. Considerando que, nos foguetes, essas substâncias estão no estado líquido, a reação é mais ou menos exotérmica na prática?

9.31. Quantos moles de NH_4^+ existem em um litro de uma solução contendo 1 mol dm^{-3} de amônia, a 25°C? Quantos moles de OH^- contém essa mesma solução?

9.32. a) Utilize os diagramas de Frost apropriados para identificar em que meio o desproporcionamento da eq. (9.65) é mais favorável.

b) Esse desproporcionamento é espontâneo em solução neutra?

9.33. Considere as moléculas $P_{2(g)}$ e $N_{4(g)}$. A primeira é observada em temperaturas elevadas, apresentando uma ligação $P \equiv P$; $N_{4(g)}$ é uma espécie hipotética, cuja estrutura seria semelhante à de $P_{4(g)}$ (fig. 9.7).

Utilize a Tab. 9.1 para calcular as variações de entalpia das reações

$$2\,N_{2(g)} \rightarrow N_{4(g)}$$
$$2\,P_{2(g)} \rightarrow P_{4(g)}$$

Racionalize a não-existência de $N_{4(g)}$ à luz dos resultados obtidos.

9.34. Escreva a equação da reação de obtenção da fosfina a partir do fosfeto de cálcio.

9.35. Calcule a constante de equilíbrio para a reação da eq. (9.13). Comente o resultado obtido.

9.36. Considere a reação de dimerização de NO_2, em que a ordem de ligação total aumenta de uma unidade:

$$2\,NO_2 = N_2O_4.$$

Em que direção se desloca seu equilíbro, com o aumento da temperatura?

9.37. A partir de substâncias elementares, escreva as equações químicas correspondentes às reações de obtenção industrial de HNO_3 e de H_2SO_4. Quais são os principais usos desses ácidos?

9.38. Considere as *fem*'s de redução de P(0) a P(−III) e de N(0) a N(−III):

$$P_{4(s)} + 12\,e^- + 12\,H^+_{(aq)} \rightarrow 4\,PH_{3(g)};\quad E^\ominus = -0{,}05\ V$$
$$N_{2(g)} + 6\,e^- + 8\,H^+ \rightarrow 2\,NH^+_{4(aq)};\quad E^\ominus = 0{,}28\ V.$$

Qual espécie, fosfina ou íon amônio, é melhor agente redutor?

9.39. Explique porque a amônia é um redutor menos eficiente do que a fosfina.

9.40. Considere três cilindros não rotulados, cada um contendo um dos gases $N_{2(g)}$, $O_{2(g)}$ e $Cl_{2(g)}$. Que testes simples poderiam identificar o conteúdo de cada cilindro?

9.41. Como se relacionam as estruturas, em fase gasosa, das moléculas P_4, P_4O_6 e P_4O_{10}?

9.42. A reação entre SO_2 e H_2S ilustra as propriedades, respectivamente oxidante e redutora, dessas espécies. Escreva uma equação química balanceada para essa reação.

9.43. Por que não é possível obter-se flúor elementar pela eletrólise de uma solução aquosa de KF?

9.44. Escreva equações balanceadas para as seguintes reações:

a) dissolução de $ZnS_{(s)}$ em $HCl_{(aq)}$;

b) dissolução de $CuS_{(s)}$ em $HNO_{3(aq)}$, formando $NO_{(g)}$;

c) combustão de $H_2S_{(g)}$ no ar.

9.45. Considerando que $\Delta H_f^{\ominus}(N_2O) = 82\,kJ\,mol^{-1}$, o calor de combustão de uma substância nesse gás será maior ou menor do que em oxigênio?

9.46. Justifique, em termos das *fem*'s de redox apropriadas, a recomendação de que deve evitar-se que soluções de NaI ou KI entrem em contato com o ar.

9.47. Com relação à fig. 9.18, escreva equações balanceadas para as reações de cloro gasoso com as seguintes substâncias:

a) $NaBr_{(aq)}$;

b) $SO_{2(g)}$ (+ $H_2O_{(l)}$);

c) $Na_{(s)}$ (+ calor);

d) $H_2O_{(l)}$;

e) $P_{4(s)}$ (+ calor);

f) $H_{2(g)}$.

9.17 Respostas aos exercícios

9.1. A explosão é devida à formação de muitos produtos gasosos ($\Delta S^{\ominus} \gg 0$), aliada à expansão desses gases ocasionada pela grande liberação de calor ($\Delta H^{\ominus} \ll 0$).

9.2. a) Sim, pois entre os OM's envolvidos na ionização, o OMAL π^* tem energia maior do que o OML σ_3.

b) $OL(NO^+) = 3$, $OL(NO) = 2{,}5$; o comprimento de uma ligação aumenta com a diminuição de sua ordem.

9.3. $NO_{(g)}$, inicialmente formado, oxida-se rapidamente na atmosfera a $NO_{2(g)}$.

9.4. Carbono e fósforo são muito menos eletronegativos do que o nitrogênio; daí, ao contrário da amônia, CH_4 e PH_3 não formam ligações de hidrogênio com a água.

9.5. Em meio básico, pois 0,76 V > 0,22 V.

9.6. a) 7875g e 1000g, respectivamente. Portanto, N_2H_4 é mais eficiente.
b) Com a hidrazina, pois 1,55 V > 1,33 V.
c) Não se forma resíduo sólido na reação de remoção do oxigênio; cf. a eq.(9.14).

9.7. $CO(NH_2)_2$: 968.760 t, 54%;
$(NH_4)_2SO_4$: 655.720 t, 37%;
NH_4NO_3 : 157.140 t, 9%.

9.8. Na reação em que se forma N_2, pois $-11.155\ kJ\ mol^{-1} < -2.333\ kJ\ mol^{-1}$.

9.9. Ao contrário do íon nitrato, H_3PO_4 não é um bom oxidante, pois a *fem* de redução de P(V) a P(III) é negativa.

9.10. Respectivamente, 8, 12, 4, 8, 10, 12, 8 e 12. Ocorre expansão em $[SiF_6]^{2-}$, SbF_5, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ e SF_6.

9.11. $E(N\equiv N) = 945\ kJ\ mol^{-1} > E(P\equiv P) = 485\ kJ\ mol^{-1}$. Ao formarem ligações π, os elementos mais pesados não conseguem aproximar-se o bastante para uma superposição lateral eficiente.

9.12. A transformação de $N\equiv N$ em N-N é muito favorável termodinamicamente, uma vez que $E(N\equiv N)$ é quase 6 vezes maior do que E(N-N). Situação análoga *não* ocorre com o fósforo.

9.13. Prótons ligados diretamente a um não-metal não possuem natureza ácida. Isso ocorre com um próton em H_3PO_3.

9.14. − 3454 e − 3114 $kJ\ mol^{-1}$, respectivamente. A energia de rede do óxido de cálcio é aproximadamente 10% maior.

9.15. a) 514 e 412 $kJ\ mol^{-1}$, respectivamente. Não são espontâneos.
b) 317,2 e 267,5 $kJ\ mol^{-1}$, respectivamente. De fato, a variação de entropia favorece, mas os processos continuam não-espontâneos.

9.16.
$$Na_2O + 2\,H^+ \rightarrow 2\,Na^+ + H_2O$$
$$CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$$
$$ZnO + 2\,H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2O$$
$$ZnO + 2\,OH^- + H_2O \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$$
$$FeS + 2\,H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2S.$$

9.17. $\Delta E^{\ominus} = 0{,}63$ V. É um valor bastante elevado e, portanto, Fe_2S_3 é muito instável nesse meio.

9.18. a) $Ca(OH)_2 + SO_2 \rightarrow CaSO_3 + H_2O$

$CaSO_3 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CaSO_4$

b) $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$

c) 458 e 748 t dia^{-1}, respectivamente.

9.19. 20 e 160 t habitante^{-1} ano^{-1}, respectivamente. A enorme diferença reflete os diferentes graus de industrialização desses países.

9.20. a) A ligação X-X é apolar, já que os átomos X são idênticos (cf. Seção 5.12).

b) Não, visto que as eletronegatividades de Cl e F são diferentes e, com isso, a ligação Cl-F é polar.

c) BrF, que é mais polar e possui maior volume molecular do que ClF.

9.21. A ligação N≡N, que deve ser rompida, é extremamente forte; a ligação N-N, que se forma, é bastante fraca.

9.22. $\Delta E^{\ominus} = -0{,}11$ V. Portanto, a reação *não* é espontânea. O método funciona porque o cloro *gasoso* obtido desprende-se da mistura e o equilíbrio desloca-se para a direita. Ademais, como vimos na Seção 2.10, as condições utilizadas *não* são as do estado padrão.

9.23. a)

oxidação	$E^{\ominus}_{ox}$/V	redução	$E^{\ominus}_{red}$/V
$Cl^- \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2$	− 1,36	$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$	1,51
$Br^- \rightarrow \frac{1}{2} Br_2$	− 1,07	$MnO_2 \rightarrow Mn^{2+}$	1,25
$I^- \rightarrow \frac{1}{2} I_2$	− 0,536	$NO_3^- \rightarrow NO_2$	0,79

b) Na ordem indicada, as oxidações são progressivamente mais favoráveis; o contrário ocorre com as reduções.

c) Para evitar que os halogênios sejam levados a números de oxidação *positivos*.

d) Não, pois I_2 seria oxidado por MnO_4^-.

9.24. O consumo de cloro e derivados é muito maior. A quantidade de HCl consumida, por exemplo, foi dez vezes maior do que a de HF, em 1985.

9.25. a) 5,07 g dia^{-1} habitante^{-1}.

b) 1.660.000 t.

9.26. Ambas as reações são favoráveis: $-704{,}0$ e $-191{,}2$ kJ mol^{-1}, respectivamente.

9.27. H_3PO_4 não tem características oxidantes, pois $E^\ominus = -0{,}28$ V; H_2SO_4 é um oxidante fraco: $E^\ominus = 0{,}17$ V.

9.28. $E^\ominus(\frac{1}{2}Cl_2 \rightarrow Cl^-) > E^\ominus(\frac{1}{2}Br_2 \rightarrow Br^-) > E^\ominus(\frac{1}{2}I_2 \rightarrow I^-)$.

9.29. a) Cl < I < Br, em qualquer meio. Todos são oxidantes mais poderosos em meio ácido.

b) I < Cl < Br, em qualquer meio. Todos são oxidantes mais poderosos em meio ácido.

9.30. $\Delta H^\ominus = -1167{,}2$ kJ mol^{-1}. Com os reagentes no estado líquido, a reação é *menos* exotérmica.

9.31. $[NH_4^+] = [OH^-] = 4{,}25 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} = 4,25 mmol dm^{-3}.

9.32. a) Em meio básico. Em meio ácido, ela nem sequer é espontânea.

b) Sim, pois $\Delta E = 0{,}14$ V.

9.33. A reação de dimerização de $N_{2(g)}$ seria extremamente endotérmica ($\Delta H^\ominus = 1258$ kJ mol^{-1}). Para $P_{2(g)}$, a reação é bem menos desfavorável ($\Delta H^\ominus = 178$ kJ mol^{-1}).

9.34. $Ca_3P_{2(s)} + 6\,H_2O_{(l)} \rightarrow 2\,PH_{3(g)} + 3\,Ca(OH)_{2(s)}$.

9.35. $K = 10^{114}$. Esse valor, extremamente elevado, indica que a reação é virtualmente completa.

9.36. A reação é exotérmica, pois a OL total aumenta. Assim, o aumento da temperatura desloca o equilíbrio na direção de NO_2.

9.37. HNO_3: eqs. (9.15), (9.20), (9.21) e (9.22).

H_2SO_4: $S_{8(s)} + 8\,O_{2(g)} \rightarrow 8\,SO_{2(g)}$, seguindo-se as eqs. (9.57), (9.58) e (9.59).

Os principais usos estão relacionados no texto.

9.38. PH_3, pois 0,05 V > $-0{,}28$ V.

9.39. O nitrogênio, sendo mais eletronegativo, tem menos tendência a oxidar-se.

9.40. Os testes mais simples possivelmente seriam o de odor (ao contrário do cloro, nitrogênio e oxigênio são inodoros) e o de ser capaz de alimentar uma combustão (somente o oxigênio).

9.41. As estruturas de $P_4O_{6(g)}$ e de $P_4O_{10(g)}$ podem ser consideradas derivadas da estrutura de $P_{4(g)}$, como ilustrado na fig. 9.7 e explicado no início da Seção 9.8.

9.42. $2\,H_2S + SO_2 \rightarrow 3\,S + 2\,H_2O$.

9.43. $E^{\ominus}_{oxid}(O^{2-}) < E^{\ominus}_{oxid}(F^-)$; assim, $O_2(g)$ seria o produto obtido.

9.44. a) $ZnS_{(s)} + 2\,HCl_{(aq)} \rightarrow H_2S_{(g)} + Zn_{(aq)} + 2\,Cl^-_{(aq)}$;

b) $3\,CuS_{(s)} + 8\,HNO_{3(aq)} \rightarrow 3\,Cu^{2+}_{(aq)} + 3\,SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)} + 8\,NO_{(g)}$;

c) $2\,H_2S_{(g)} + 3\,O_{2(g)} \rightarrow 2\,SO_{2(g)} + 2\,H_2O_{(g)}$;

9.45. $\Delta H^{\ominus}_c$ será 82 kJ mol^{-1} mais negativa.

9.46. O iodeto seria oxidado a iodo livre. Em solução neutra, ΔE = 0,279 V.

9.47. a) $Cl_{2(g)} + 2\,NaBr_{(aq)} \rightarrow Br_{2(l)} + 2\,Na^+_{(aq)} + 2\,Cl^-_{(aq)}$;

b) $Cl_{2(g)} + SO_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)} \rightarrow 2\,Cl^-_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 4\,H^+_{(aq)}$;

c) $Cl_{2(g)} + 2\,Na_{(s)} \rightarrow 2\,NaCl_{(s)}$;

d) $Cl_{2(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Cl^-_{(aq)} + HClO_{(aq)} + H^+_{(aq)}$;

e) $6\,Cl_{2(g)} + P_{4(s)} \rightarrow 4\,PCl_{3(g)}$;

f) $Cl_{2(g)} + H_{2(g)} \rightarrow 2\,HCl_{(g)}$.

10

QUÍMICA DESCRITIVA DE ALGUNS METAIS

Este Capítulo seguirá a mesma organização geral que utilizamos no estudo dos não-metais. Abordaremos um metal representativo – o alumínio – e três metais de transição – cromo, manganês e ferro. Discutiremos propriedades, usos e obtenção dos elementos e de alguns de seus compostos.

Acreditamos não ser necessário enfatizar a importância do alumínio, do aço e dos aços especiais (que freqüentemente contêm manganês e cromo) no mundo moderno. Todavia, como já observamos, a escolha do conteúdo deste Capítulo foi, até certo ponto, subjetiva, e tempo e espaço também limitaram nossas alternativas.

10.1 Alumínio: características gerais

O alumínio é o elemento mais importante do grupo IIIA da classificação periódica. Na verdade, depois do ferro, é o metal mais utilizado no mundo e é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre (8,3% em peso, ou seja, 83.000 ppm), logo depois do oxigênio (45,5%) e do silício (27,2%). O principal minério de alumínio é a bauxita, $Al_2O_3.2H_2O$, se bem que esse metal seja muito comum sob a forma de aluminossilicatos (argila, ardósia, mica e outros minerais); ele é ainda encontrado como criolita, $Na_3[AlF_6]$.

Com 3 elétrons de valência, o número de oxidação 3+ é apresentado pelo alumínio em quase todos os seus compostos.[1] A maioria possui caráter covalente apreciável, sendo AlF_3 o único que pode ser considerado tipicamente iônico.

A razão para a predominância de ligações covalentes nos compostos de alumínio não é difícil de ser compreendida. Ela está ligada ao valor elevado da relação carga/raio do íon Al^{3+} (Tab. 10.1). Um valor elevado para esse quociente confere ao cátion um grande *poder polarizador*.

Isso significa que o cátion é capaz de distorcer, ou seja, de *polarizar* a nuvem eletrônica de um ânion que esteja na sua vizinhança (fig. 10.1). Aumenta, pois, a densidade eletrônica entre o cátion e o ânion. A existência de uma densidade eletrônica apreciável entre ambos caracteriza a formação de ligação covalente.

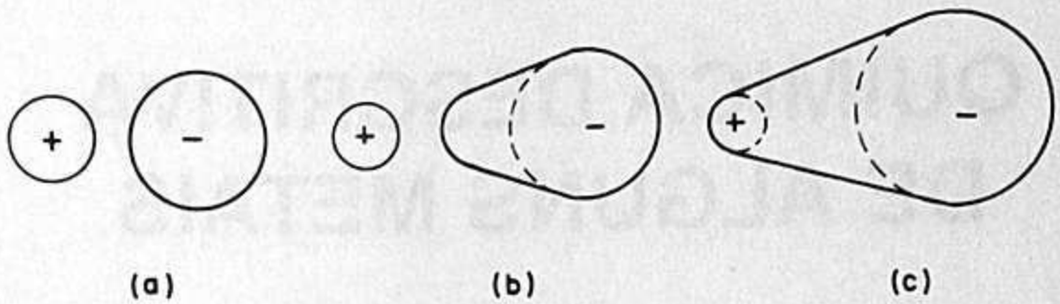


Figura 10.1. Polarização de ânions: (a) ânion não polarizado; (b) polarização parcial; (c) polarização extensa: forma-se uma ligação covalente.

Tabela 10.1. Valores do raio iônico e do quociente carga/raio para alguns cátions metálicos.(*)

cátion	raio iônico/nm	carga/raio (carga unitária/nm)
Na^+	0,116	8,6
K^+	0,152	6,6
Mg^{2+}	0,086	23,3
Ca^{2+}	0,114	17,5
Al^{3+}	0,0675	44,4
Cr^{3+}	0,0755	39,7
Mn^{3+}	0,072	41,7
Fe^{3+}	0,069	43,5

(*) Valores extraídos da Tab. A.4 para NC = 6 e spin baixo para Mn^{3+} e Fe^{3+}.

1. Excetuam-se AlX e AlX_2 (X = íon haleto), espécies instáveis, observadas em fase gasosa.

A polarização de um ânion por um cátion depende não só do poder polarizador do cátion, mas também da *polarizabilidade* do ânion. Um ânion será tanto mais polarizável quanto maiores forem seu tamanho e sua carga.

Assim, entre os íons haletos, os mais polarizáveis são o iodeto e o brometo; o menos, o fluoreto. Isso explica porque o fluoreto de alumínio é um sólido iônico (fig. 10.2a), sublimável a 1291°C, ao passo que o brometo de alumínio é um composto covalente, p.f. 98°C, com a estrutura dimérica representada na fig. 10.2b. As ligações no cloreto de alumínio têm um caráter intermediário: o sólido sublima-se a 178°C, originando moléculas de $Al_2Cl_{6(g)}$, que possuem a mesma estrutura que o brometo.[2]

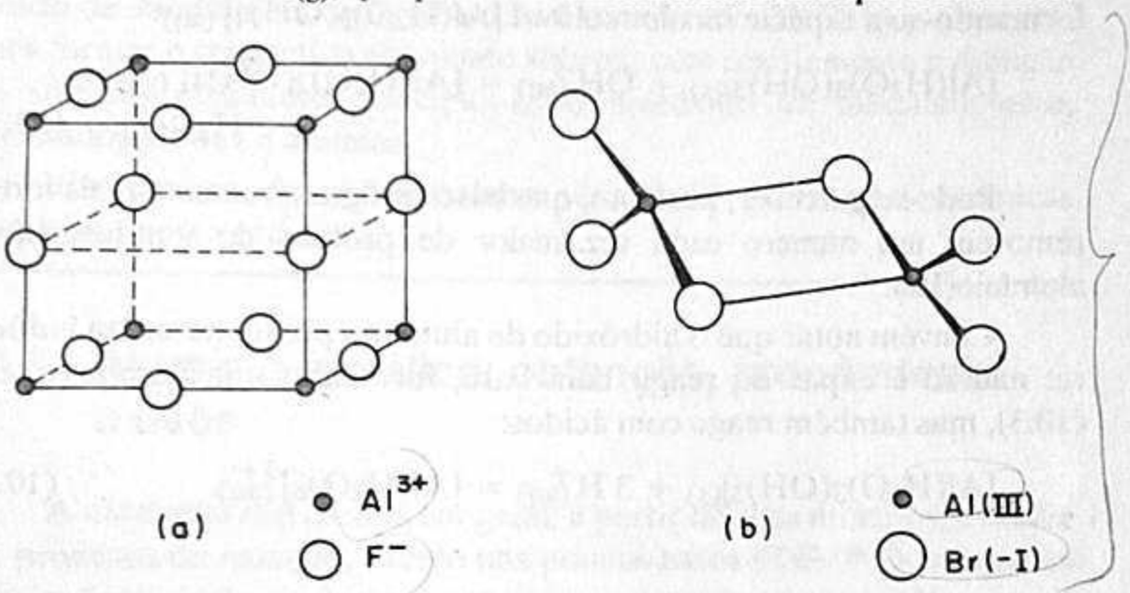


Figura 10.2. Estruturas de (a) fluoreto de alumínio e (b) brometo de alumínio.

Exercício 10.1

É mais provável que o iodeto de alumínio tenha a estrutura do fluoreto de alumínio ou a do brometo? Que previsão pode ser feita com relação a seu ponto de fusão?

O alto quociente carga/raio do íon Al^{3+} é também responsável pela sua solvatação quando um sal de alumínio é dissolvido em água: forma-se imediatamente o complexo $[Al(H_2O)_6]^{3+}_{(aq)}$. Ainda pela mesma razão, Al^{3+} exerce forte atração sobre os elétrons das ligações O-H das 6 moléculas de água nesse complexo.

Devido à polarização das ligações O-H, as moléculas de água coordenadas perdem íons hidrogênio com relativa facilidade. São ácidas, portanto, as soluções de sais de alumínio, ocorrendo a seguinte reação de hidrólise:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+}_{(aq)} + H_2O_{(l)} = [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}; \quad K_a = 1{,}12 \times 10^{-5}. \qquad (10.1)$$

2. É conveniente lembrar que, quando um sólido iônico é sublimado, são rompidas **ligações iônicas**, bastante fortes; na sublimação de um sólido covalente, devem ser vencidas apenas forças de van der Waals e interações envolvendo dipolos, bem mais fracas (cf. Seção 5.16).

O valor desse K_a é muito próximo ao do ácido acético, igual a $1{,}7 \times 10^{-5}$.

No caso da eq. (10.1), uma molécula de água do próprio solvente agiu como base de Lewis. Quando está presente uma base mais forte do que a água, como, por exemplo, o íon sulfeto, outros prótons são removidos, provocando a precipitação de hidróxido de alumínio:

$$2\,[Al(H_2O)_6]^{3+}_{(aq)} + 3\,S^{2-}_{(aq)} \rightarrow 2\,[Al(H_2O)_3(OH)_3]_{(s)} + 3\,H_2S_{(g)}. \quad (10.2)$$

Reação semelhante ocorre na presença de solução diluída de hidróxido. No entanto, íons OH^- em excesso removem mais um próton, formando-se a espécie incolor solúvel $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-_{(aq)}$:[3]

$$[Al(H_2O)_3(OH)_3]_{(s)} + OH^-_{(aq)} = [Al(H_2O)_2(OH)_4]^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}. \quad (10.3)$$

Pode-se perceber, portanto, que bases progressivamente mais fortes removem um número cada vez maior de prótons do íon hexaaquaalumínio(III).

Convém notar que o hidróxido de alumínio possui natureza anfótera: não só é capaz de reagir com base, formando um aluminato, eq. (10.3), mas também reage com ácidos:

$$[Al(H_2O)_3(OH)_3]_{(s)} + 3\,H^+_{(aq)} = [Al(H_2O)_6]^{3+}_{(aq)}. \quad (10.4)$$

10.2 Óxido de alumínio: obtenção, propriedades e usos

Alumínio metálico, exposto ao ar, forma rapidamente uma fina camada de óxido, de cerca de 1 nm de espessura. Essa camada adere firmemente ao metal e é muito pouco reativa. Assim, ela impede, com muita eficácia, que o resto do metal se oxide. Essa situação contrasta fortemente com a da ferrugem, que é porosa e não-aderente (Seção 2.12).

A ligação química entre o alumínio e o oxigênio possui considerável caráter covalente e é extremamente forte. Por isso, o óxido de alumínio é insolúvel em água e tem um alto ponto de fusão: 2050°C. À semelhança do hidróxido, possui natureza anfótera, dissolvendo-se, embora lentamente, em ácidos diluídos ou bases:

$$Al_2O_{3(s)} + 6\,H^+_{(aq)} + 9\,H_2O_{(l)} = 2\,[Al(H_2O)_6]^{3+}_{(aq)} \quad (10.5)$$

$$Al_2O_{3(s)} + 2\,OH^-_{(aq)} + 7\,H_2O_{(l)} = 2\,[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-_{(aq)}. \quad (10.6)$$

O óxido de alumínio ocorre na natureza sob a forma hidratada (bauxita, $Al_2O_3.2H_2O$) e também anidro, como o córindon[4] e o esmeril.

3. Supusemos NC = 6 para o alumínio, mas as evidências experimentais nesse sentido nem sempre são decisivas; em pH > 13 e concentrações do metal abaixo de 1,5M, está presente $[Al(OH)_4]^-$.

4. O rubi (vermelho) é formado pelo córindon (incolor), contendo traços de Cr(III) como impureza; na safira (azul), as impurezas são traços de Fe(II), Fe(III) e Ti(IV).

O óxido anidro, obtido industrialmente da bauxita, é uma substância dura, de alto ponto de fusão (2045°C), bom isolante térmico e elétrico e, como já mencionamos, pouco reativo. Seu principal uso é para a produção de alumínio metálico. Além desse uso e graças às suas propriedades, ele é utilizado como abrasivo (por exemplo, em lixas, rebolos e dentifrícios), na indústria de cerâmica refratária e como suporte para catalisadores.

Exercício 10.2

Em um dos processos industriais para a obtenção de *alumina* (óxido de alumínio anidro), a bauxita é tratada com $NaOH_{(aq)}$ a quente, para formar o respectivo aluminato solúvel; com resfriamento e diluição da solução resultante, precipita-se o hidróxido de alumínio; esse, calcinado, produz a alumina.

Escreva as equações balanceadas para as reações químicas envolvidas nesse processo.

10.3 Alumínio metálico: obtenção, propriedades e usos

A obtenção dos metais em geral, a partir de seus minérios, envolve um processo de *redução*, exceto nos poucos casos (Tab. 9.1) em que os metais são encontrados na natureza no *estado nativo* (estado elementar).

Caberia aqui a pergunta: seria possível fazer a redução química do alumínio da bauxita, do mesmo modo que, a partir da hematita, é feita a redução do ferro? Nos altos-fornos, a principal reação de redução do ferro(III) é a seguinte:

$$Fe_2O_{3(s)} + 3\,CO_{(g)} = 2\,Fe_{(s)} + 3\,CO_{2(g)} \qquad (10.7)$$
$$\Delta H^{\ominus} = -24{,}8\ \text{kJ mol}^{-1}.$$

Exercício 10.3

Calcule a variação de entalpia para a reação:

$$Al_2O_{3(s)} + 3\,CO_{(g)} = 2\,Al_{(s)} + 3\,CO_{2(g)}.$$

Por que ela é tão endotérmica?

Como fica evidente na resolução do exercício anterior, a reação semelhante para o alumínio é extremamente endotérmica e não é viável: $\Delta H^{\ominus} = 826{,}7\ \text{kJ mol}^{-1}$. Na verdade, a redução química do alumínio só pode ser efetuada com reagentes tais como o sódio metálico. Mas isso é extremamente caro![5]

5. No século passado, o alumínio era obtido por esse processo e o seu preço era comparável ao do ouro. Napoleão III, em ocasiões especiais, usava talheres de alumínio.

O processo utilizado industrialmente para a obtenção do alumínio metálico é a redução *eletrolítica* da alumina, dissolvida em criolita fundida. A alumina é o óxido de alumínio anidro, $Al_2O_{3(s)}$, obtido da bauxita.

A primeira etapa do processo é a eliminação das impurezas da bauxita. As principais são SiO_2, Fe_2O_3 e TiO_2. Um tratamento inicial com hidróxido de sódio a quente dissolve Al_2O_3, eq.(10.6), e SiO_2:

$$SiO_{2(s)} + 2\,OH^-_{(aq)} = [SiO_3]^{2-}_{(aq)} + H_2O_{(l)}. \qquad (10.8)$$

Após filtração, que remove $Fe_2O_{3(s)}$ e $TiO_{2(s)}$, diluição e resfriamento fazem precipitar o hidróxido de alumínio. Esse composto é separado e calcinado a 1200°C, formando a alumina.

A eletrólise é efetuada a aproximadamente 960°C. As semi-reações no anodo e no catodo são, respectivamente, as seguintes:

$$Al_2O_3 \rightarrow 2\,Al^{3+} + 1{,}5\,O_2 + 6\,e^- \qquad (10.9)$$

$$Al_2O_3 + 6\,e^- \rightarrow 2\,Al + 3\,O^{2-}. \qquad (10.10)$$

Exercício 10.4

A força eletromotriz padrão de redução de Al^{3+} em solução aquosa é $E^\ominus = -1{,}66$ V. Seria possível a obtenção de alumínio metálico por eletrólise de $Al^{3+}_{(aq)}$?

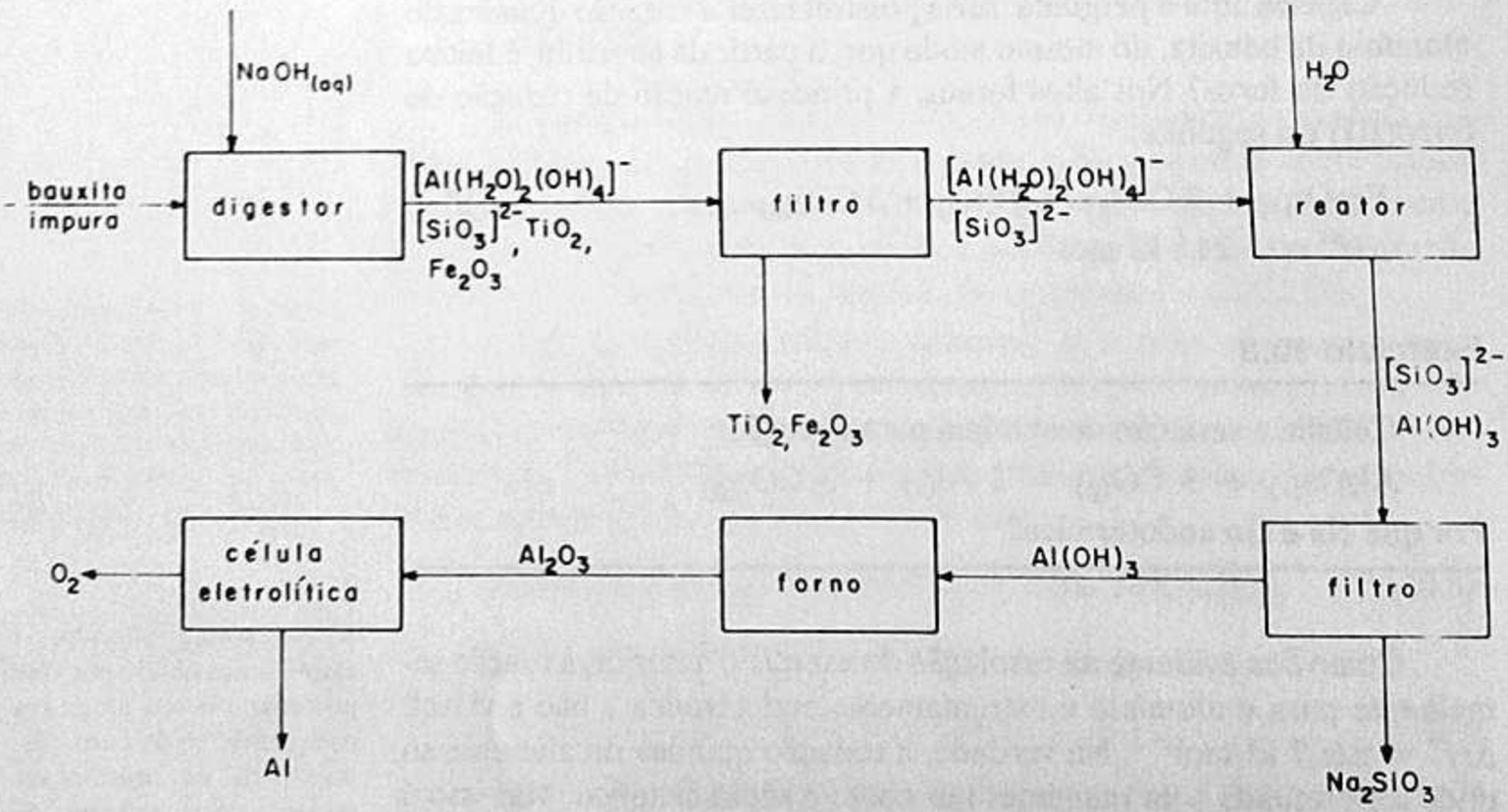


Figura 10.3. Fluxograma para a obtenção industrial do alumínio.

A obtenção industrial do alumínio está esquematizada na fig. 10.3. Grande quantidade de energia elétrica é consumida no processo que acabamos de descrever, de modo que esse metal é geralmente produzido onde a energia elétrica é barata.

A maioria dos usos do alumínio só é possível por causa da camada protetora de óxido que se forma quando o metal é exposto ao ar. Essa proteção pode ser melhorada pelo processo de *anodização*, que torna mais espessa a camada de óxido. Na anodização, o objeto de alumínio é utilizado como anodo na eletrólise do ácido sulfúrico: desprende-se aí o oxigênio, que se combina com o alumínio. A anodização pode ser feita na presença de pigmentos coloridos os quais, absorvidos pela camada de óxido, conferem a ela cores variadas.

O alumínio dissolve-se em ácidos clorídrico e sulfúrico diluídos, liberando hidrogênio:

$$Al_{(s)} + 3\,H^{+}_{(aq)} \rightarrow Al^{3+}_{(aq)} + 1{,}5\,H_{2(g)}. \qquad (10.11)$$

Entretanto, com ácido sulfúrico concentrado e com ácido nítrico em qualquer concentração, forma-se uma camada de óxido apenas na superfície do metal; a reação não prossegue e diz-se que o metal se torna *passivo*.

Tabela 10.2. Derivados do alumínio : consumo aparente no Brasil em 1985.

compostos	consumo anual/t	usos mais importantes
Al_2O_3	1.090.000	alumínio metálico: 91% abrasivos: 4% refratários: 4% outros: 1%
$Al(OH)_3$	596.00	óxido de alumínio: 97% indústria farmacêutica: 3%
$Al_2(SO_4)_3$	302.000	tratamento de água e efluentes: 50% indústria de papel: 39% outros: 11%
AlF_3	16.800	alumínio primário: 100%
$Na_3[AlF_6]$	15.600	alumínio primário: 99% indústria de vidro: 1%

[Fonte: Centro de Pesquisas e Desenvolvimento. *Manual Econômico da Indústria Química — MEIQ*. 5. ed. Camaçari, 1987. v. 3, p. 31].

O alumínio possui muitas propriedades desejáveis: leve, resistente à corrosão, dútil, maleável, bom condutor de calor e eletricidade, tem bom aspecto e não é tóxico; algumas de suas ligas (Cu, Mg, Zn) têm alta resistência mecânica.

A maior utilização do alumínio é na construção civil, principalmente na forma de esquadrias; outros usos incluem indústria de transportes (aviões, vagões ferroviários, caminhões, etc.), embalagens, linhas de transmissão elétrica, bens de consumo duráveis e vários outros.

Em 1985, o Brasil produziu 5.900.000 t de bauxita, das quais 3.000.000 t foram exportadas. Para aquele ano, o consumo aparente dos principais compostos do alumínio, bem como alguns de seus usos mais freqüentes, estão relacionados na Tab. 10.2.

A fig. 10.4 esquematiza as principais reações envolvendo o alumínio e derivados; quase todas foram discutidas no texto.

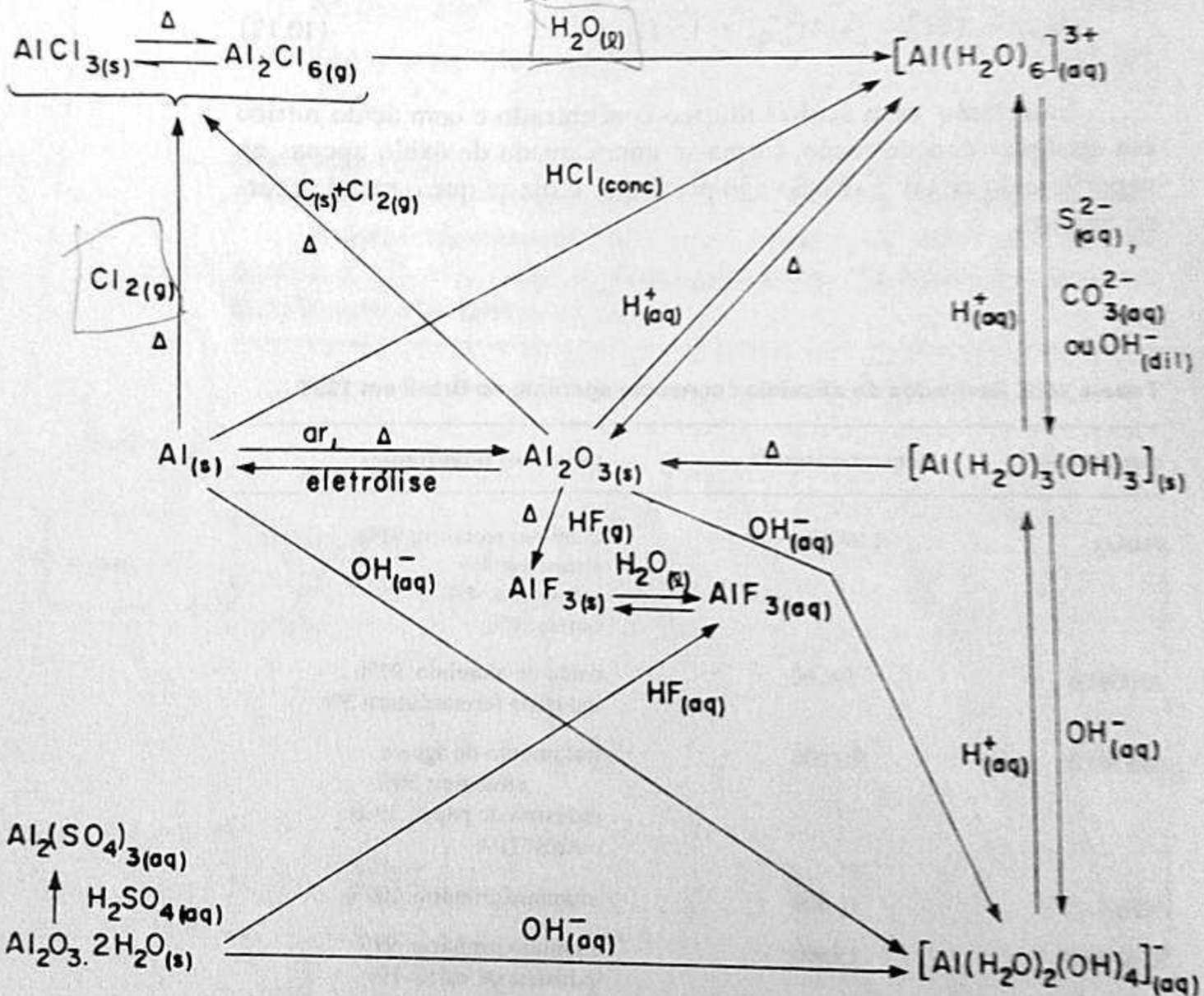


Figura 10.4. Reações do alumínio e de algumas espécies derivadas. [Adaptado de Wilson, D. E. *Essential Ideas in Inorganic Chemistry*. London, Hodder and Stoughton, 1978. p. 43].

Exercício 10.5

Com referência à fig. 10.4, escreva equações balanceadas para a obtenção, a partir da bauxita, de $AlF_{3(s)}$, $Al_2(SO_4)_{3(aq)}$ e $Na[Al(H_2O)_2(OH)_4]_{(aq)}$.

10.4 Metais de transição: características gerais

Antes de iniciarmos o estudo do cromo, do manganês e do ferro, discutiremos algumas características comuns à maioria dos metais de transição. Umas tantas já foram mencionadas na introdução do Cap. 7. Gostaríamos, aqui, de revê-las brevemente e de acrescentarmos algumas outras. Entretanto, antes disso, seria interessante que explicitássemos quais elementos se têm em mente quando se fala em *metais de transição*. Dependendo do enfoque que se queira dar, há mais de um conjunto de metais.

Pode-se dizer que *os metais de transição são os elementos do bloco d* da classificação periódica. Trata-se, pois, dos elementos nos quais um subnível *d* está sendo preenchido (princípio da edificação, Seção 4.9).

Atendem a esse critério 31 elementos, com configurações eletrônicas $ns^2\ (n-1)d^x$, divididos em 3 séries e um elemento extra. A primeira série de transição, em que $n = 4$, estende-se do escândio ao zinco; a segunda ($n = 5$), do ítrio ao cádmio; a terceira ($n = 6$), do lantânio ao mercúrio. O 31º elemento é o actínio ($n = 7$).

O inconveniente dessa definição é que ela inclui Zn, Cd e Hg (configurações eletrônicas $ns^2\ (n-1)d^{10}$) entre os elementos de transição, como também Sc, Y, La e Ac.

Ora, ante a estabilidade dos subníveis *d* totalmente preenchidos de Zn, Cd e Hg, seu número de oxidação máximo é 2+ e esses elementos *não* possuem várias características típicas dos outros metais de transição. Por exemplo, são macios, possuem baixos pontos de ebulição e não apresentam compostos com números de oxidação variados.[6]

Por outro lado, Sc, Y, La e Ac (configurações eletrônicas $ns^2\ (n-1)d^1$), ao combinarem-se, perdem todos os 3 elétrons de valência, apresentando um comportamento químico também bastante diferente daquele dos demais metais de transição: em seus compostos, possuem sempre o número de oxidação 3+ e exibem reduzida capacidade para formar complexos.

Diante disso, pode tornar-se vantajosa a seguinte definição, que exclui esses 7 elementos: ***um metal de transição é aquele que dá origem a pelo menos um íon com um subnível d parcialmente preenchido.***

6. Em seus compostos, o único número de oxidação é 2+, com exceção do mercúrio, que se apresenta também co-

Exercício 10.6

a) Escreva as configurações eletrônicas das seguintes espécies isoladas: Zn, Zn^{2+}, Y, Y^{3+}, Hg, Hg^{+} e Hg^{2+}.

b) Quantos elétrons *d* cada uma delas possui?

c) De acordo com a última definição apresentada, Zn, Y e Hg são considerados elementos de transição?

Trabalharemos, neste Capítulo, com essas duas definições em mente, usando uma ou outra, conforme for mais adequado ao aspecto que estivermos discutindo. Abordaremos, primeiramente, as principais propriedades físicas e químicas dos metais de transição.

Ao longo de um dado período, devido à sua configuração eletrônica *externa* semelhante, os metais de transição apresentam características bastante semelhantes. Isso não acontece com os elementos dos blocos *s* e *p*.

As propriedades desses últimos variam muito, já que o número de elétrons *externos* aumenta progressivamente. Assim, por exemplo, no terceiro período da classificação periódica, sódio, magnésio, alumínio, silício, etc., até o último elemento, o argônio, possuem configurações eletrônicas externas que variam de $3s^1\,3p^0$ a $3s^2\,3p^6$ e exibem, como sabemos, características físicas e químicas muito diferentes.

Consideremos algumas *propriedades físicas* dos metais de transição: densidade, dureza, pontos de fusão e ebulição elevados; raios atômicos relativamente pequenos e, ao longo de um dado período, aproximadamente constantes (Tab. 10.3). Quais são os principais fatores que contribuem para essas características?

Nesses elementos, o preenchimento eletrônico processa-se em um *subnível interno d*. Resulta que, ao longo de cada série de transição, aumentam, aproximadamente na mesma proporção, a carga nuclear e a blindagem a que os elétrons externos *s* estão submetidos. Assim, os tamanhos dos átomos e as suas energias de ionização (Tab. 10.3) crescem apenas modestamente do escândio ao zinco. As pequenas irregularidades observadas podem ser explicadas em termos das configurações eletrônicas das espécies.

Exercício 10.7

a) Por que as segundas energias de ionização do cromo e do cobre são mais elevadas do que as segundas do manganês e do zinco, respectivamente?

b) Por que a terceira energia de ionização do manganês é mais elevada do que a terceira do ferro?

Tabela 10.3 Algumas propriedades físicas de elementos do 3º período da classificação periódica.

Elemento	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
r/nm (*)	0,24	0,16	0,15	0,14	0,13	0,14	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
p.f./°C	64	850	1540	1680	1900	1890	1240	1540	1500	1450	1080	420
p.e./°C	770	1490	2730	3260	3400	2480	2100	3000	2900	2730	2600	910
d/(g cm^{-3})	0,86	1,54	3,0	4,5	6,1	7,2	7,4	7,9	8,9	8,9	8,9	7,1
EN (Pauling)	0,82	1,0	1,4	1,5	1,6	1,7	1,6	1,8	1,9	1,9	2,0	1,6

(*) Raios *metálicos* dos elementos, definidos como a metade da separação internuclear nos cristais metálicos. Valores para NC = 12.

Na maioria das estruturas cristalinas dos metais de transição, o número de coordenação de cada átomo é igual a 12. A associação desse número de coordenação elevado com o pequeno tamanho dos raios atômicos acarreta muitas ligações curtas e fortes entre os átomos. Resulta disso que a densidade, a dureza e os pontos de fusão e ebulição desses elementos são geralmente maiores do que os dos metais representativos. Podem, de modo análogo, serem explicadas as boas propriedades mecânicas que a maioria dos metais de transição apresenta.

Com relação à *química* dos metais de transição, muito pode ser compreendido quando se lembra que os elétrons de valência $ns^2\ (n-1)d^x$ desses elementos têm energias semelhantes. Resulta que, pela perda de *um ou mais* elétrons, são formados íons que possuem aproximadamente a mesma estabilidade. Assim, na primeira série de transição, todos os elementos, do titânio ao cobre, apresentam dois ou mais estados de oxidação em seus compostos.

Isso não acontece com os metais do grupo *s*: eles apresentam um único estado de oxidação, que corresponde à perda de *todos* os elétrons *s*.

Exercício 10.8

Considere os valores das quatro primeiras energias de ionização dos elementos K, Ca, Cr e Mn (Tab. A.2). Para dois desses elementos, existe um ponto para o qual a ionização posterior é obviamente desvantajosa, devido à energia enorme que teria de ser gasta.

Quais são esses elementos? Em termos de suas configurações eletrônicas, a que correspondem esses pontos?

Uma análise dos diferentes números de oxidação dos elementos de transição e das propriedades de seus compostos leva às seguintes generalizações:

a) Os números de oxidação mais comuns são 2+ e 3+.

b) O número de oxidação máximo é, em geral, igual à soma do número de elétrons *s* (geralmente dois) e de todos os elétrons *d desemparelhados*. Assim, o número de oxidação máximo do manganês, cuja configuração é $[Ar]3d^5\,4s^2$, é 7+.

Exercício 10.9

Utilize a segunda generalização para deduzir quais são os números de oxidação máximos dos elementos V, Cr, Ni e Zn.

c) Os elementos da segunda e da terceira séries de transição têm energias de ionização *menores* do que os da primeira série. Isso faz com que números de oxidação elevados sejam mais comuns para os metais mais pesados do que para os metais da primeira série.

d) Números de oxidação iguais a zero ou negativos existem, como já vimos no Cap. 7. Por exemplo, os números de oxidação do manganês em $[Mn_2(CO)_{10}]$, $[Mn(CO)_5]^-$ e $[Mn(CO)_4]^{3-}$ são, respectivamente, 0, 1− e 3−.

e) Os estados de oxidação mais elevados nunca ocorrem em íons simples, tais como V^{5+}, Cr^{6+}, Mo^{6+}, Mn^{7+} ou Re^{7+}. Não só as energias de ionização para formar esses íons seriam proibitivamente elevadas, como também eles teriam tal poder polarizador que formariam imediatamente ligações covalentes com os ânions presentes.

f) Os números de oxidação mais altos ocorrem em espécies covalentes com o flúor e, em especial, com o oxigênio, tais como VF_5, CrO_4^{2-} e MnO_4^-. A razão disso é que o metal, em um estado de oxidação elevado, tem grande tendência a atrair os elétrons da ligação covalente para si. Se a espécie não-metálica não resistir a essa atração, ela perde um ou mais de seus elétrons, ocorrendo uma reação de redox. Flúor e oxigênio, além de muito eletronegativos, são particularmente resistentes à oxidação quando ligados aos metais; são, portanto, capazes de estabilizar seus estados de oxidação mais elevados.

Exercício 10.10

Ao contrário do cloreto de ferro(III), o iodeto correspondente não existe. De acordo com a explicação dada no parágrafo anterior, isso pode ser compreendido à luz das resistências diferentes à oxidação que os íons cloreto e iodeto possuem.

Calcule as *fem*'s para as seguintes reações de oxidação dos íons Cl^- e I^-:

$Fe^{3+}_{(aq)} + 3\,I^-_{(aq)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + \frac{3}{2}\,I_{2(s)}$

$Fe^{3+}_{(aq)} + 3\,Cl^-_{(aq)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + \frac{3}{2}\,Cl_{2(g)}$.

Que conclusão se pode tirar quanto às estabilidades termodinâmicas relativas do cloreto e do iodeto de ferro(III)?

g) Os compostos em que o metal de transição tem número de oxidação menor tendem a ser bons redutores; bons oxidantes são encontrados entre os compostos em que o metal apresenta número de oxidação mais elevado, como, por exemplo, MnO_4^- e CrO_4^{2-}.

Exercício 10.11

Ilustrando a última generalização, utilize as *fem*'s de redução, em meio neutro, dadas a seguir, para explicar as seguintes observações:

a) uma solução aquosa de permanganato necessita ser repadronizada periodicamente;

b) é espontâneo o desprendimento de hidrogênio gasoso pela reação entre ferro metálico e água.

Dados:

$E^\ominus$[Mn(VII)→Mn(IV)] = 1,140 V; $E^\ominus$[O(0)→O(−II)] = 0,815 V;

$E^\ominus$[Fe(II)→Fe(0)] = −0,440 V; $E^\ominus$[H(I)→H(0)] = −0,414V.

Algumas outras características gerais dos metais de transição incluem: a) formação de complexos (muitos coloridos e paramagnéticos) com grande número de ligantes (Cap. 7 e 8); b) propriedades catalíticas dos metais e/ou de seus compostos, muito importantes na indústria e em sistemas biológicos.

As propriedades catalíticas estão ligadas ao fato de os metais de transição possuírem vários números de oxidação e de coordenação. Isso lhes permite alternadamente receber e doar elétrons e/ou ligantes.

Por exemplo, na fabricação do ácido sulfúrico pelo processo de contato (Seção 9.12), V_2O_5 (ou VO_3^-) é utilizado para promover a oxi-

dação de SO_2 a SO_3. Numa primeira etapa, acredita-se que V(V) oxide S(IV) a S(VI), reduzindo-se a V(IV):

$$2\,V^{5+} + O^{2-} + SO_{2(g)} \rightarrow 2\,V^{4+} + SO_{3(g)}. \qquad (10.12)$$

Em uma segunda etapa, o oxigênio regenera V(V):

$$2\,V^{4+} + \tfrac{1}{2}\,O_{2(g)} \rightarrow 2\,V^{5+} + O^{2-}. \qquad (10.13)$$

A equação total pode ser obtida pela adição das equações das duas etapas:

$$SO_{2(g)} + \tfrac{1}{2}\,O_{2(g)} \xrightarrow{V_2O_5} SO_{3(g)}. \qquad (10.14)$$

Entre inúmeros outros catalisadores envolvendo metais de transição, utilizados em processos industriais, citaremos ainda os seguintes: $TiCl_3/[Al_2Et_6]$, empregado na polimerização de alquenos, formando polímeros como o polietileno;[7] Fe ou Fe_2O_3, no processo Haber (Seção 9.4); $[Rh(CO)_2I_2]^-$, na produção do ácido acético a partir de metanol e CO; Ni, na hidrogenação de olefinas (na fabricação de margarina, por exemplo); Pt, na oxidação da amônia (Seção 9.5); $[RhH(CO)(PPh_3)_3]$, na hidroformilação[8] de olefinas (na fabricação de PVC e de detergentes, por exemplo). Maiores detalhes sobre catálise envolvendo metais de transição podem ser encontrados nas obras citadas de Collman & Hegedus (1980) e de Porterfield (1984).

10.5 Cromo: características gerais

O nome *cromo* que, em grego, significa *cor*, foi dado a esse metal devido à grande variedade de cores que seus compostos apresentam. Ele é encontrado na crosta terrestre na proporção de 122 ppm, abundância comparável à do cloro (126 ppm). Seu único minério de importância comercial é a cromita, $FeO.Cr_2O_3$ ou, mais comumente, $FeCr_2O_4$. A cromita é utilizada na obtenção do cromo elementar e para fabricar os cromatos de sódio e potássio, intermediários na produção da maioria dos derivados do cromo.

O cromo metálico possui algumas características semelhantes às do alumínio: à temperatura ambiente, ambos resistem à ação da atmosfera, pois forma-se em sua superfície uma fina camada aderente protetora de óxido. Isso também acontece quando o cromo é atacado por ácido nítrico, concentrado ou diluído; esse ácido, portanto, torna-o "passivo". Se muito puro, o cromo resiste ao ácido sulfúrico; dissolve-se, todavia, em ácido clorídrico diluído.

7. Milhões de toneladas de polietileno, utilizado em embalagens, como isolante elétrico e na fabricação de artigos moldados, são fabricadas utilizando-se $TiCl_3/Al_2Cl_6$, o famoso catalisador de Ziegler-Natta. Em 1963, por seu trabalho sobre a química e a tecnologia de altos polímeros, K. Ziegler e G. Natta receberam o prêmio Nobel em Química.

8. Hidroformilação é a adição de H e do grupo CHO (formila) a uma olefina: $RCH=CH_2 + H_2 + CO \rightarrow RCH_2CH_2CHO$.

Se bem que sejam encontrados compostos de cromo com todos os números de oxidação entre 2− e 6+, os números de oxidação mais comuns são 2+, 3+ e 6+.

No estado de oxidação 3+, o cromo forma complexos virtualmente com todos os ligantes capazes de doar um par de elétrons; com poucas exceções, são octaédricos. Os complexos de Cr(III) são relativamente inertes[9] em solução aquosa, mesmo quando instáveis termodinamicamente. Essa é uma característica importante, da qual se valeram Jørgensen e Werner em seus estudos clássicos de complexos, iniciados no fim do século passado.

10.6 Algumas reações do cromo e derivados

O uso de *fem*'s de redox ajuda bastante na interpretação de reações envolvendo espécies de um dado elemento em diferentes estados de oxidação. Ora, uma das características dos metais de transição é a diversidade de números de oxidação. Portanto, ao discutirmos as reações de cromo, manganês e ferro, recorreremos várias vezes às *fem*'s de redox entre os diversos estados de oxidação desses elementos.

A fig. 10.5 esquematiza as principais reações do cromo e derivados. Na extrema esquerda da figura, estão as *fem*'s de redução em solução ácida padrão, na forma de um diagrama de Latimer simplificado; na extrema direita, estão as *fem*'s correspondentes para meio básico padrão. Pode-se notar ainda que as espécies de cromo características de meio ácido estão situadas mais à esquerda, nessa figura, e aquelas de meio básico, mais à direita.

Uma análise das reações indicadas na fig. 10.5 e dos valores das *fem*'s de redox envolvidas, permite que sejam feitas as seguintes considerações:

a) Os trialetos anidros podem ser obtidos pela reação direta entre o halogênio e o metal. Os halogênios são oxidantes muito fortes, de modo que os *di*aletos não podem ser obtidos dessa forma. Na verdade, apenas CrI_2 pode ser preparado pela reação direta entre as substâncias elementares.

b) O íon hexaaquacromo(III), violeta, pode ser obtido pela ação da água sobre um trialeto anidro ou pela reação direta entre o cromo e o ácido clorídrico concentrado. É comum, entretanto, a substituição de algumas das moléculas de água coordenadas por outros ligantes como, por exemplo, *trans*-$[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$, verde escuro.

c) $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$, azul-celeste, pode ser preparado pela redução

9. "Inerte", nesse contexto, tem conotação cinética: significa que são pequenas as velocidades de suas reações.

de $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ou pela reação do metal com ácido clorídrico, com rigorosa exclusão de ar. $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ é fortemente redutor; na verdade, ele tem sido usado para eliminar o oxigênio no processo de purificação do nitrogênio para uso em atmosferas "inertes":

$$2\,[Cr(H_2O)_6]^{2+}_{(aq)} + \tfrac{1}{2}\,O_{2(g)} + 2\,H^+_{(aq)} \rightarrow \\ \rightarrow 2\,[Cr(H_2O)_6]^{3+}_{(aq)} + H_2O_{(l)};\ \Delta E^{\ominus} = 1{,}64\ V. \qquad (10.15)$$

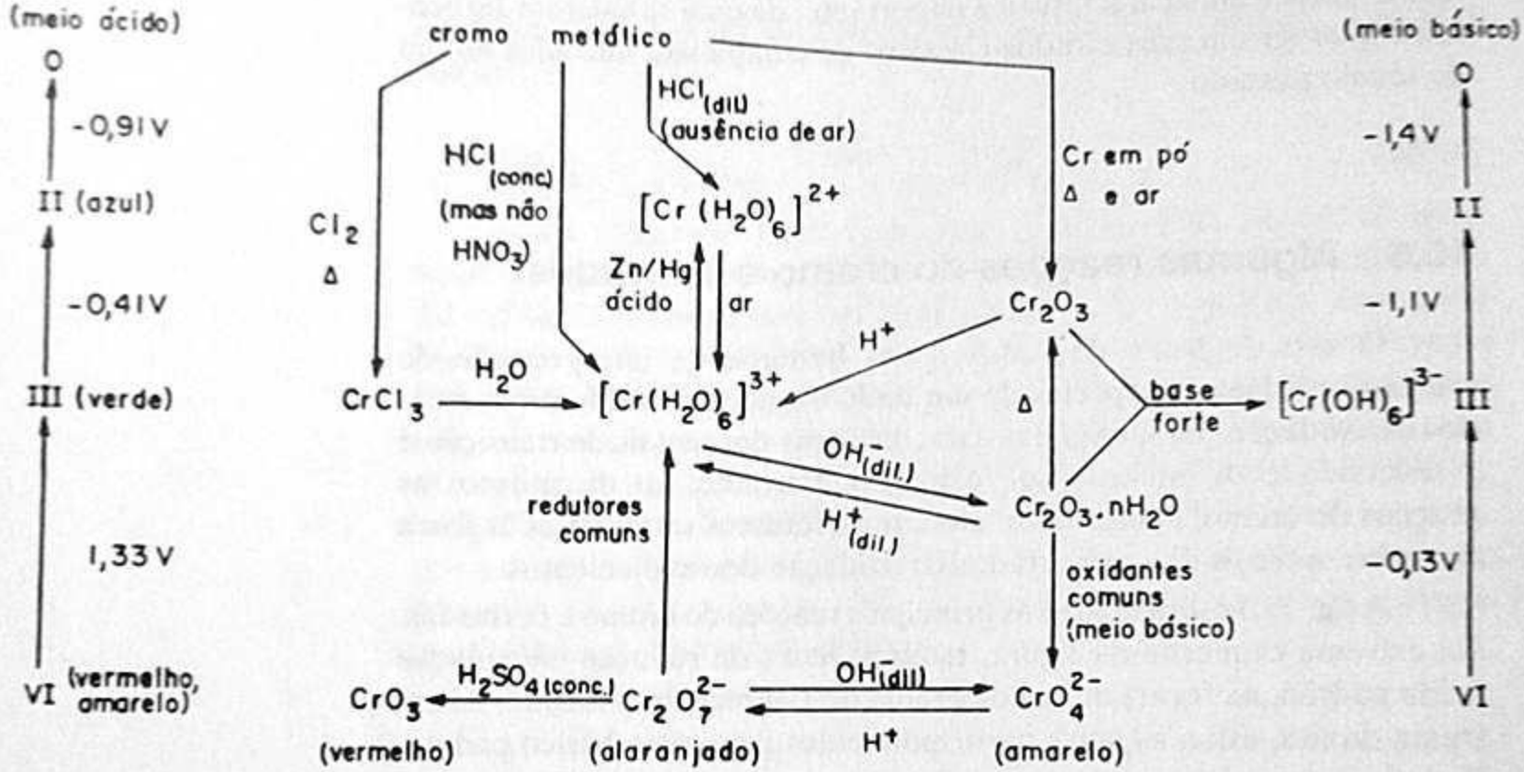


Figura 10.5. Reações do cromo e de algumas espécies derivadas. [Adaptado de Wilson, D. E. *Essential Ideas in Inorganic Chemistry*. London, Hodder and Stoughton, 1978. p. 139].

d) São ácidas as soluções do íon $[Cr(H_2O)_6]^{3+}_{(aq)}$, pois o íon Cr^{3+}, da mesma forma que Al^{3+}, possui grande poder polarizador (Tab. 10.1). Na verdade, uma solução de $[Cr(H_2O)_6]^{3+}_{(aq)}$ é ainda mais ácida[10] do que uma de $[Al(H_2O)_6]^{3+}_{(aq)}$:

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+}_{(aq)} + H_2O_{(l)} = [Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+}_{(aq)} + \\ + H_3O^+_{(aq)};\ K_a = 1{,}3 \times 10^{-4}. \qquad (10.16)$$

A adição de base desloca para a direita o equilíbrio descrito pela eq. (10.16), levando eventualmente à precipitação de $Cr_2O_3.nH_2O$.

e) Essa última substância, às vezes conhecida como "hidróxido crômico", possui natureza anfótera: com base forte, origina $[Cr(OH)_6]^{3-}_{(aq)}$ e com ácido, regenera $[Cr(H_2O)_6]^{3+}_{(aq)}$.

10. A maior acidez do íon hexaaquacromo(III) pode ser associada à **má blindagem** exercida pelos elétrons internos d do cromo, ausentes no alumínio.

Exercício 10.12

Com relação à fig. 10.5, escreva equações balanceadas para as reações que caracterizam as propriedades anfóteras do "hidróxido crômico".

f) Considerando-se os valores das *fem*'s, verifica-se que a obtenção do íon cromato, a partir de Cr(III), é termodinamicamente mais favorável em meio básico: a *fem* de oxidação Cr(III) → Cr(VI) é igual a 0,13 V nesse meio, enquanto seu valor é − 1,33 V em meio ácido.

g) O equilíbrio entre os íons cromato (amarelo) e dicromato (alaranjado) depende do pH do meio. Em meio básico, acima de pH 8, existe quase que exclusivamente CrO_4^{2-}; em meio ácido, estão presentes as espécies $HCrO_4^-$ e $Cr_2O_7^{2-}$ e o equilíbrio depende também da concentração total de Cr(VI).

h) Soluções ácidas de dicromato de potássio[11] são utilizadas como oxidantes fortes em análise volumétrica: $E^{\ominus} = 1{,}33$ V.

i) Cristais vermelhos de CrO_3 podem ser obtidos pela adição de ácido sulfúrico concentrado a uma solução aquosa saturada de dicromato:

$$Cr_2O_7^{2-} + 2\,H_2SO_4 \rightarrow 2\,CrO_3 + 2\,HSO_4^- + H_2O. \qquad (10.17)$$

Esse óxido, bastante solúvel em água, também possui propriedades oxidantes extremamente fortes; é o principal componente da chamada "mistura sulfocrômica", empregada na limpeza de graxa em vidraria química.

j) Os valores das *fem*'s de redox, dados nos diagramas simplificados de Latimer da fig. 10.5, permitem concluir que, em meio aquoso ácido, o estado de oxidação mais estável do cromo, com relação a desproporcionamento, é 3+; em meio aquoso básico é 6+.

Exercício 10.13

Utilize os diagramas de Frost (fig. 3.5) para confirmar que, com relação a desproporcionamento: a) em meio padrão ácido, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ é a espécie mais estável de cromo; b) em meio padrão básico, CrO_4^{2-} é a mais estável.

11. O dicromato de potássio é preferido, nesse caso, pois não é higroscópico, podendo ser usado como um padrão primário.

10.7 Cromo metálico: obtenção e usos

O cromo é produzido na forma de cromo metálico puro e também em liga com o ferro. A liga Fe/Cr é formada pela redução da cromita com carvão em forno elétrico:

$$FeCr_2O_4 + 2\,C \rightarrow Fe + 2\,Cr + 2\,CO_2. \qquad (10.18)$$

O metal puro é obtido da cromita em um processo que envolve diversas etapas. Inicialmente, a cromita deve ser transformada em cromato de sódio, o que pode ser feito por fusão alcalina, eq.(10.19), ou por calcinação com Na_2CO_3, eq.(10.20), sendo ambos os processos realizados na presença de ar:

$$2\,FeCr_2O_4 + 4\,NaOH + \tfrac{1}{2}\,O_2 \rightarrow 2\,Na_2CrO_4 + \\ + Fe_2O_3 + 2\,H_2O. \qquad (10.19)$$

$$4\,FeCr_2O_4 + 8\,Na_2CO_3 + 7\,O_2 \rightarrow 8\,Na_2CrO_4 + \\ + 2\,Fe_2O_3 + 8\,CO_2. \qquad (10.20)$$

Após dissolução do cromato em água, a solução é acidulada o suficiente para formar o dicromato, eq.(10.21), o qual cristalizado, é reduzido a CrO_2O_3 com carbono, eq.(10.22):

$$2\,Na_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2Cr_2O_7 + Na_2SO_4 + H_2O. \qquad (10.21)$$

$$Na_2Cr_2O_7 + 2\,C \rightarrow Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + CO. \qquad (10.22)$$

Finalmente, o cromo metálico é obtido pela redução de Cr_2O_3 com alumínio ou silício:

$$Cr_2O_3 + 2\,Al \rightarrow 2\,Cr + Al_2O_3. \qquad (10.23)$$

A liga Fe/Cr é utilizada diretamente como um aditivo ao aço para produzir os "aços inoxidáveis", os quais contêm pelo menos 10% de cromo. Esses, além da resistência à corrosão, são muito duros. O cromo metálico puro é utilizado principalmente na produção de ligas não-ferrosas.

O fato de o cromo só oxidar-se superficialmente faz com que ele seja utilizado para proteger outros metais mais reativos. O processo que se emprega é o de eletrodeposição (cromagem, nesse caso) e o eletrólito é constituído por uma solução aquosa de CrO_3 à qual se adiciona ácido sulfúrico.[12]

Em 1985, o Brasil produziu 130.000 t de cromita e importou 7.000 t. Nosso consumo aparente dos principais compostos do cromo naquele ano, bem como alguns de seus usos mais freqüentes, estão relacionados na Tab. 10.4.

12. Como mencionamos no Cap. 2, a proteção de superfícies metálicas é estudada com relativo detalhe na obra de Silva (1981).

Tabela 10.4. Derivados do cromo: consumo aparente no Brasil em 1985.

compostos	consumo anual/t	usos mais importantes
$FeCr_2O_4$	137.000	indústrias siderúrgica, metalúrgica, química e de refratários: 100%
$Na_2Cr_2O_7$	24.300	fabricação de: $Cr(OH)SO_4.5H_2O$: 55%; CrO_3: 21%; $K_2Cr_2O_7$: 2%; outros: 22%
$Cr(OH)SO_4.5H_2O$	28.200	curtumes: 100%
CrO_3	3.060	galvanoplastia: 59%; metalurgia: 27%; preservação de madeira: 9%; outros: 5%

[Fonte: Centro de Pesquisas e Desenvolvimento. *Manual Econômico da Indústria Química – MEIQ*. 5. ed. Camaçari, 1987. v. 3, p. 132 e 140].

Exercício 10.14

Qual foi a porcentagem mínima de $FeCr_2O_4$ utilizada na indústria química no Brasil em 1985? Considere apenas os dados da Tab. 10.4.

10.8 Manganês: características gerais

O manganês é o quarto metal mais abundante na crosta terrestre, onde ocorre na proporção de 1060 ppm; apenas alumínio, ferro e titânio são mais comuns do que ele. Encontra-se na forma de diversos minerais, principalmente óxidos e os carbonatos. O mais importante é a pirolusita, MnO_2; destacam-se ainda a hausmanita, Mn_3O_4, a rodocrosita, $MnCO_3$, e a braunita, Mn_2O_3. Se bem que cerca de 95% do manganês extraído seja destinado à fabricação do aço, MnO_2 é muito usado na indústria de pilhas secas.

O manganês é mais eletropositivo do que seus vizinhos na classificação periódica. Com a água e com ácidos diluídos não-oxidantes, liberta H_2, formando-se $[Mn(H_2O)_6]^{2+}_{(aq)}$. Em temperaturas altas, reage vigorosamente com muitos não-metais, entre os quais o oxigênio. Seu estado de oxidação 7+ é o mais elevado entre os elementos do primeiro período de transição.

10.9 Algumas reações do manganês e derivados

O dióxido de manganês é o derivado mais importante desse metal. Como mencionamos, ocorre naturalmente na forma de um mineral negro, a pirolusita, que é a matéria-prima mais usada na obtenção do manganês metálico. Dióxido de manganês de alta qualidade é utilizado, em grande escala, na fabricação das pilhas secas comuns. Ele funciona, nesse caso, como *despolarizador*, evitando a liberação de hidrogênio gasoso, provavelmente através da reação

$$MnO_2 + H^+ + e^- \rightarrow MnO(OH). \qquad (10.24)$$

Outro uso importante (e dos mais antigos) de MnO_2 é como descorante na fabricação do vidro. Mesmo em quantidade mínima, o vidro contém Fe(III), que lhe confere uma cor esverdeada; a adição de MnO_2 ao vidro fundido produz Mn(III), marrom-avermelhado que, ao equalizar a absorção na região do visível, produz um material aproximadamente incolor.

A fig. 10.6 esquematiza as principais reações do manganês e derivados. Como mencionamos há pouco, os valores das *fem*'s de redox entre os diversos estados de oxidação, incluídos na figura, ajudam a compreender muitas reações. Lembramos ainda que as espécies de manganês características de meio ácido estão situadas mais à esquerda e aquelas de meio básico, mais à direita. As seguintes considerações podem ser feitas:

a) O íon $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, cor de rosa muito claro, obtido pela reação entre o manganês metálico e ácido diluído, existe em soluções neutras e ácidas e é bastante resistente à oxidação.

b) $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ é uma espécie instável, pois não só é facilmente reduzido a Mn(II), como também desproporciona-se espontaneamente em Mn(II) e Mn(IV).

Exercício 10.15

Escreva a equação química balanceada para o desproporcionamento, em meio padrão ácido, de Mn(III) em Mn(II) e Mn(IV). Calcule a força eletromotriz e a constante de equilíbrio correspondentes.

c) Pela adição de hidróxido alcalino a $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, forma-se, na ausência de oxigênio, um precipitado branco gelatinoso de $Mn(OH)_2$. Esse hidróxido tem a fórmula precisa, não sendo, pois, um óxido hidratado de composição indefinida, como acontece com os compostos análogos de cromo(III) e ferro(III).

d) $Mn(OH)_2$ é muito mais facilmente oxidável do que $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$. Em contato com o ar, $Mn(OH)_2$ escurece rapidamente, pois é oxidado pelo oxigênio a $Mn_2O_3 \cdot nH_2O$.

e) Devido à sua baixa solubilidade, MnO_2 é um composto pouco reativo. É atacado, entretanto, por ácido clorídrico concentrado a quente, que reduz Mn(IV) a Mn(II):

$$MnO_2 + 4\,HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O. \qquad (10.25)$$

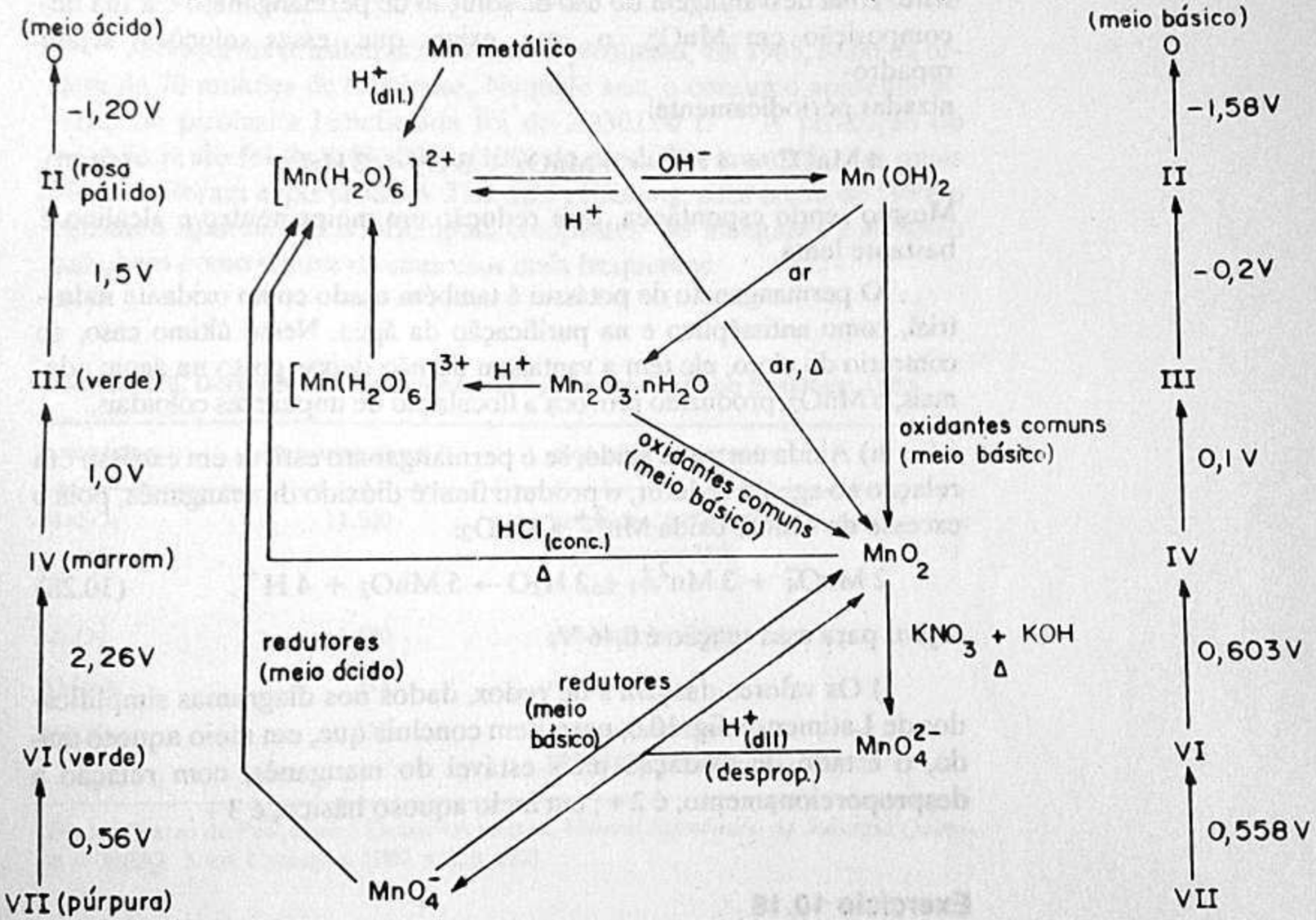


Figura 10.6. Reações do manganês e de algumas espécies derivadas. [Adaptado de Wilson, D. E. *Essential Ideas in Inorganic Chemistry*. London, Hodder and Stoughton, 1978. p. 140].

f) A fusão alcalina de MnO_2 com um oxidante como KNO_3 produz o íon manganato, verde escuro; esse íon, estável em solução fortemente alcalina, desproporciona-se em permanganato e dióxido, em meios ácido, neutro ou mesmo levemente alcalino.

g) Em meio ácido, em presença de excesso de agente redutor, o íon

permanganato, púrpura, é reduzido a manganês(II), cor de rosa muito claro:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O. \qquad (10.26)$$

Fabricado por oxidação eletrolítica de uma solução básica de manganato, o permanganato de potássio é bastante empregado em titulações, ele próprio funcionando como indicador. Entre as espécies que podem ser tituladas com MnO_4^-, incluem-se Fe(II), oxalato, iodeto e nitrito. Uma desvantagem do uso de solução de permanganato é a sua decomposição em MnO_2, o que exige que essas soluções sejam repadronizadas periodicamente:

$$4\,MnO_4^- + 4\,H^+ \rightarrow 4\,MnO_2 + 3\,O_2 + 2\,H_2O. \qquad (10.27)$$

Mesmo sendo espontânea, essa redução em meios neutro e alcalino é bastante lenta.

O permanganato de potássio é também usado como oxidante industrial, como antisséptico e na purificação da água. Nesse último caso, ao contrário do cloro, ele tem a vantagem de não deixar gosto na água; ademais, o MnO_2 produzido provoca a floculação de impurezas coloidais.

h) Ainda em meio ácido, se o permanganato estiver em excesso em relação ao agente redutor, o produto final é dióxido de manganês, pois o excesso de MnO_4^- oxida Mn^{2+} a MnO_2:

$$2\,MnO_4^- + 3\,Mn^{2+} + 2\,H_2O \rightarrow 5\,MnO_2 + 4\,H^+. \qquad (10.28)$$

A *fem* para essa reação é 0,46 V.

i) Os valores das *fem*'s de redox, dados nos diagramas simplificados de Latimer da fig. 10.6, permitem concluir que, em meio aquoso ácido, o estado de oxidação mais estável do manganês, com relação a desproporcionamento, é 2+; em meio aquoso básico, é 3+.

Exercício 10.16

Escreva a equação química balanceada da reação industrial de eletrólise de K_2MnO_4, para a obtenção de $KMnO_4$.

10.10 Manganês metálico: obtenção e usos

O manganês metálico puro, utilizado na produção de ligas não-ferrosas, é obtido da eletrólise de sulfato de manganês(II) em solução aquosa. Entretanto, o maior uso desse metal é na fabricação de aço, com a finalidade de remover traços de oxigênio e de enxofre que, formando

com ele MnO e MnS, são separados na escória. Todos os aços contêm pelo menos uma pequena quantidade de manganês, que contribui para aumentar a sua dureza.

Para ser usado na indústria siderúrgica, o metal já é obtido em liga com o ferro, através da redução de MnO_2 e Fe_2O_3 com carvão, em temperatura elevada:

$$MnO_2/Fe_2O_3 + C \rightarrow Mn/Fe + CO. \qquad (10.29)$$

As reservas brasileiras medidas de pirolusita, em 1985, eram da ordem de 70 milhões de toneladas. Naquele ano, o consumo aparente interno de pirolusita beneficiada foi de 2.330.000 t. [13] A produção do minério bruto foi de 3.480.000 t (10% da produção mundial), das quais 900.000 t foram exportadas. A Tab. 10.5 relaciona, para o ano de 1985, o consumo aparente dos principais compostos do manganês em nosso país, bem como alguns de seus usos mais freqüentes.

Tabela 10.5. Derivados do manganês: consumo aparente no Brasil em 1985.

compostos	consumo anual/t	usos mais importantes
$MnSO_4$	11.100	fungicidas: 64% ração animal: 35% outros: 1%
MnO_2	1.670	pilhas secas: 100%
$KMnO_4$	543	oxidante
$MnCO_3$	232	rádios e televisores: 80% indústria automobilísca: 20%

[Fonte: Centro de Pesquisas e Desenvolvimento. *Manual Econômico da Indústria Química — MEIQ.* 5. ed. Camaçari, 1987. v. 3, p. 272].

10.11 Ferro: características gerais

Seguindo-se ao oxigênio, silício e alumínio, o ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre, onde é encontrado na proporção de 6,2%. Seus minérios mais importantes são os óxidos e, em menor grau, os carbonatos. Destacam-se a hematita (Fe_2O_3), a magnetita (Fe_3O_4), a limonita ($\approx 2Fe_2O_3.3H_2O$) e a siderita ($FeCO_3$). A pirita (FeS_2) é também comum, mas não é usada para a obtenção do ferro, devido aos problemas de eliminação do enxofre.[14]

O ferro, conhecido desde tempos pré-históricos, tem desem-

13. Em 1983, 95% do consumo interno foi destinado à indústria siderúrgica e os 5% restantes às indústrias química, elétrica e outras.

14. A pirita é, na verdade, utilizada para a obtenção de SO_2, destinado à fabricação do ácido sulfúrico.

penhado, mais do que qualquer outro metal, um papel de máxima importância no progresso material do homem.[15] Também sob o ponto de vista biológico, sua importância é enorme. Ele é a espécie central do grupo heme (Seção 7.3), constituinte da hemoglobina (responsável pelo transporte de oxigênio no sangue), da mioglobina (armazenagem do oxigênio) e dos citocromos (transporte de elétrons). Com a possível exceção de algumas bactérias, não haveria vida sem esse elemento.

Como acontece com o alumínio e o cromo, o ferro torna-se "passivo" em contato com ácido nítrico concentrado. Entretanto, a camada superficial de óxido que se forma pode ser facilmente removida por um ácido como o clorídrico.

Exposto à atmosfera e na presença de água (50% de umidade relativa do ar é suficiente), o ferro sofre um processo de corrosão (Seção 2.12) em que se forma, na sua superfície, uma camada de óxido hidratado, $Fe_2O_3.nH_2O$. As semi-reações envolvidas, se bem que possivelmente mais complexas, podem ser assim resumidas:

$$4\,Fe_{(s)} \rightarrow 4\,Fe^{2+}_{(aq)} + 8\,e^- \qquad (10.30)$$

$$4\,Fe^{2+}_{(aq)} \rightarrow 4\,Fe^{3+}_{(aq)} + 4\,e^- \qquad (10.31)$$

$$3\,O_{2(g)} + 6\,H_2O_{(l)} + 12\,e^- \rightarrow 12\,OH^-_{(aq)}. \qquad (10.32)$$

Essas semi-equações, adicionadas, levam à equação total

$$4\,Fe_{(s)} + 3\,O_{2(g)} + 6\,H_2O_{(l)} \rightarrow 4\,Fe(OH)_{3(s)}. \qquad (10.33)$$

O hidróxido de ferro(III) transforma-se no óxido hidratado, $Fe_2O_3.nH_2O$:

$$2\,Fe(OH)_{3(s)} + (n-3)\,H_2O_{(l)} \rightarrow Fe_2O_3.nH_2O. \qquad (10.34)$$

Deve-se acrescentar que a velocidade de corrosão só é apreciável na presença de um eletrólito, que efetua o transporte dos elétrons. À beira-mar, existem em suspensão na atmosfera partículas de sais; em áreas urbanas, o eletrólito é geralmente $FeSO_4$, cuja origem remonta ao SO_2 liberado na atmosfera por veículos e/ou instalações industriais. É enorme o prejuízo causado pela corrosão do ferro. Estima-se que 25% da produção anual de aço destina-se a substituir peças danificadas pela corrosão.[16]

São encontrados compostos de ferro com todos os números de oxidação entre 2− e 6+, sendo mais comuns 2+ e 3+. Com o número de oxidação 3+, o ferro forma sais com quase todos os ânions comuns; excetuam-se aqueles que, como o iodeto (Exercício 10.10) possuem propriedades redutoras. Entre os sais de ferro(III), o mais barato é o sulfato, usado como agente para floculação no tratamento de água e de efluentes urbanos e industriais.

Fe(VI) ocorre no íon ferrato, FeO_4^{2-}, um agente oxidante extrema-

15. Greenwood & Earnshaw (1984). p. 1242.

16. Silva (1981). p. 17.

mente forte (Cap. 3). Com número de oxidação zero ou negativo, o ferro é encontrado em espécies como $Fe(CO)_5$, $Fe(C_5H_5)_2$ e $[Fe(CO)_4]^{2-}$.

O bis(ciclopentadienil)ferro(0), $Fe(C_5H_5)_2$, mais conhecido como *ferroceno*, foi o primeiro exemplo de um composto do tipo "sanduíche", cuja descoberta provocou enorme impacto na química de organometálicos. Por seu trabalho pioneiro com o ferroceno e estudos subseqüentes, E. O. Fischer e G. Wilkinson compartilharam o prêmio Nobel de química de 1973.

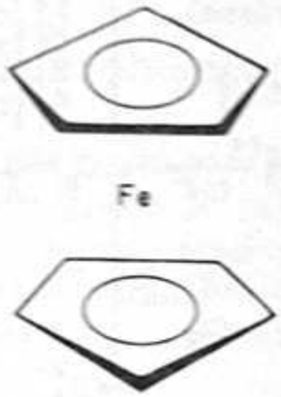


Figura 10.7. Estrutura do bis(ciclopentadienil)ferro(0).

10.12 Algumas reações do ferro e derivados

A fig. 10.8, que esquematiza as principais reações do ferro e derivados, foi construída de modo análogo às figuras correspondentes do cromo e do manganês (fig. 10.5 e fig. 10.6, respectivamente). Em relação à fig. 10.8, podem ser feitas as seguintes considerações:

a) Exceto FeI_3, os demais haletos anidros de ferro(III) podem ser obtidos pela reação direta entre os elementos, com aquecimento.

b) Haletos anidros de ferro(II) podem ser preparados pela passagem do haleto de hidrogênio gasoso sobre ferro aquecido.

c) O ferro elementar reage com ácidos diluídos não-oxidantes, na ausência de ar, formando o íon $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$. Torna-se, entretanto, "passivo" pela ação de ácido nítrico concentrado, que forma na superfície do metal uma fina camada protetora de óxido.

d) São ácidas as soluções de $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, da mesma forma e pela mesma razão que as soluções dos íons análogos de Al^{3+} e Cr^{3+}, eq. (10.1) e eq. (10.15), respectivamente. Isso não ocorre com $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, devido ao menor poder polarizador de Fe^{2+}.

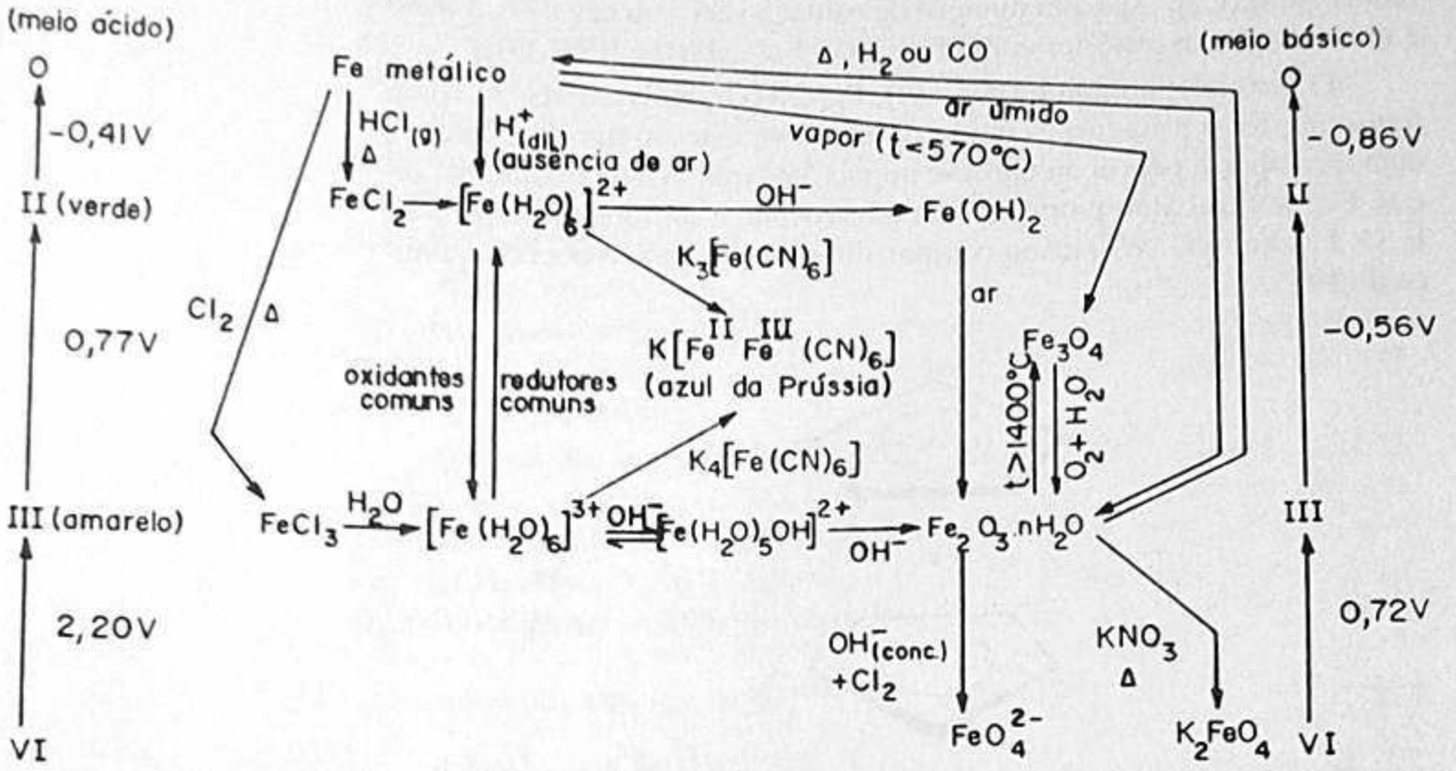


Figura 10.8. Reações do ferro e de algumas espécies derivadas. [Adaptado de Wilson, D. E. *Essential Ideas in Inorganic Chemistry*. London, Hodder and Stoughton, 1978. p. 143].

e) A adição de base a uma solução de $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ leva eventualmente à precipitação de $Fe_2O_3.nH_2O$.

f) Um teste específico para $Fe^{2+}_{(aq)}$ ou $Fe^{3+}_{(aq)}$ é a formação de um precipitado azul intenso, conhecido como *azul da Prússia*. Ele resulta da adição de $K_3[Fe(CN)_6]$ a $Fe^{2+}_{(aq)}$ ou de $K_4[Fe(CN)_6]$ a $Fe^{3+}_{(aq)}$. Se bem que a composição desse precipitado pareça depender das condições em que ele é obtido, uma das formulações é $K[FeFe(CN)_6].nH_2O$, o hexacianoferrato(II)ferrato(III) de potássio hidratado.

g) O íon FeO_4^{2-} pode ser obtido pela oxidação de uma suspensão de $Fe_2O_3.nH_2O$ com cloro, em meio fortemente básico. Nesse meio, o íon ferrato é termodinamicamente estável. Em meios neutro ou ácido, entretanto, ele é instável e oxida rapidamente o oxigênio da água.

h) Os valores das *fem*'s de redox, dados nos diagramas simplificados de Latimer da fig. 10.8, permitem concluir que, em meio aquoso ácido, o estado de oxidação mais estável do ferro, com relação a desproporcionamento, é 2+; em meio aquoso básico, é 3+. Considerando, todavia, que o oxigênio é capaz de oxidar Fe^{2+} a Fe^{3+} espontaneamente, resulta que, na presença de ar, o estado de oxidação mais estável do ferro é 3+ qualquer que seja o meio.

Exercício 10.17

Águas naturais subterrâneas contêm freqüentemente hidrogenocarbonato de ferro(II), $Fe(HCO_3)_2$. Essa substância eventualmente se transforma em $FeCO_3$ que, oxidado pelo oxigênio do ar, origina o óxido de ferro(III), responsável pelos depósitos marrons encontrados em muitos cursos d'água. Escreva equações balanceadas para as reações químicas mencionadas.

10.13 Ferro metálico: obtenção e usos

Ferro metálico de alta pureza pode ser obtido pela redução do óxido puro com hidrogênio gasoso ou pela decomposição térmica de $Fe(CO)_5$, formado pela reação do metal com monóxido de carbono sob pressão. É pequena, entretanto, a utilização do ferro puro. Seu enorme uso é em liga com o carbono e com vários metais — os aços comuns e os aços especiais.

A primeira etapa na fabricação do aço é a redução do minério de ferro com o carbono, realizada principalmente nos altos fornos (fig. 10.9). Esses são carregados com uma mistura de minério, coque (ou carvão vegetal) e calcário.

Um jato de ar quente atravessa a mistura de baixo para cima, provocando a combustão do carbono. São geradas temperaturas de aproximadamente 2000°C na base do forno e 200°C no topo. O minério é reduzido a ferro elementar; o calcário, juntamente com a sílica presente como impureza, forma uma escória de silicato de cálcio. As reações totais, tomando como exemplo a hematita, que é o minério mais comum no Brasil, são as seguintes:

$$2\,Fe_2O_3 + 3\,C \rightarrow 4\,Fe + 3\,CO_2 \qquad (10.35)$$

$$SiO_2 + CaCO_3 \rightarrow CaSiO_3 + CO_2\,. \qquad (10.36)$$

O processo é contínuo: na medida em que o ferro e a escória são recolhidos no estado líquido, o forno é recarregado pelo topo. As grandes usinas modernas no mundo produzem perto de 10.000 t por dia de ferro gusa.

Pode-se notar, pelo detalhamento das reações dado na fig. 10.9, que o monóxido de carbono é, na realidade, o principal agente redutor. No chamado processo de *redução direta*, utiliza-se, em forno elétrico, uma mistura de CO e H_2 para efetuar a redução. A massa sólida não se funde. Obtém-se o *ferro esponja* e as impurezas (ganga) permanecem re-

lativamente inalteradas. Para separá-las, a mistura é fundida numa etapa subseqüente.

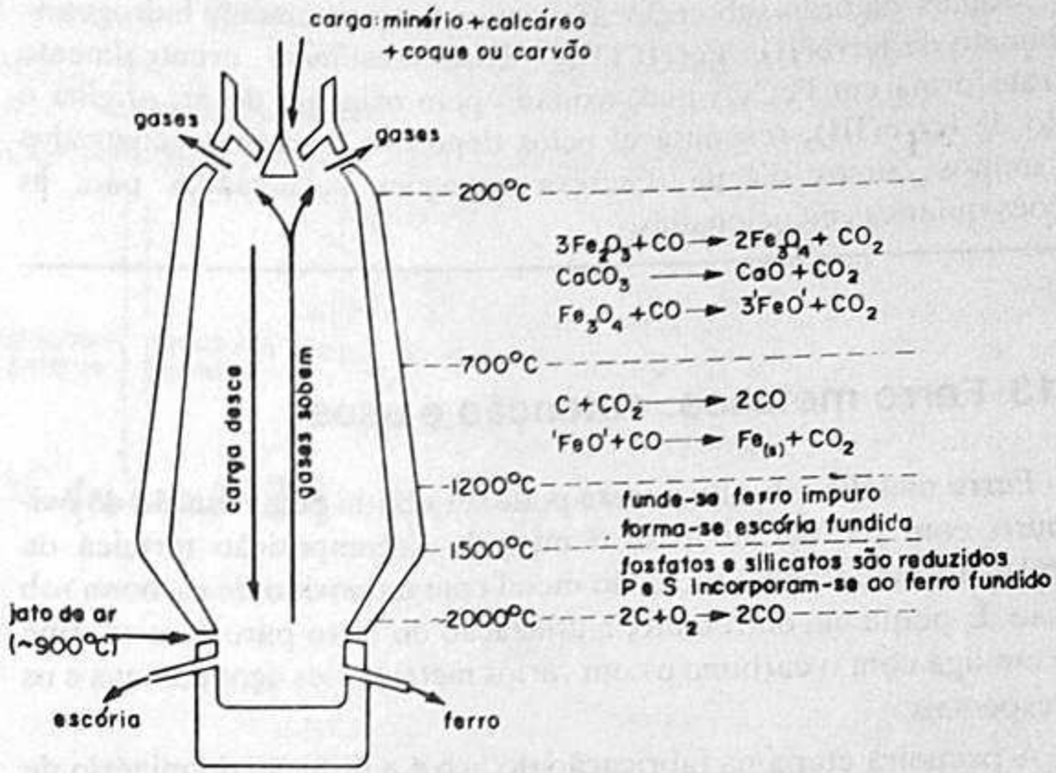


Fig. 10.9. Esquema de um alto-forno.

O produto do alto forno é conhecido como *ferro gusa*. Contém, como impurezas, cerca de 4% de carbono e quantidades variáveis de enxofre, fósforo e silício. Através do refino, realizado nas aciarias, a maior parte do ferro gusa é transformada em aço. No refino, as impurezas são diminuídas até níveis apropriados (0,5 a 1,5% de carbono e ausência quase total de enxofre e fósforo); é feita também a adição de quantidades adequadas de outros metais, que conferem aos aços uma enorme variedade de propriedades físico-químicas.

Algumas impurezas, como o excesso de carbono, são oxidadas com oxigênio puro (soprado sobre mistura líquida ou através dela) e expelidas na forma de gases. Outras impurezas são eliminadas através de aditivos, como o manganês, que reagem com elas e permitem que sejam removidas na escória.

O aço líquido é vazado em lingoteiras, onde se solidifica na forma de lingotes, que depois são laminados em placas ou blocos. No lingotamento contínuo, à medida que o aço se solidifica, ele é cortado, já na forma de produtos semi-acabados.

Por conformação mecânica, o aço é transformado posteriormente em grande variedade de produtos, entre os quais destacamos os seguintes: chapas grossas (indústria naval, auto-peças, mecânica pesada, estru-

turas metálicas); chapas finas (auto-peças, carrocerias de automóveis, eletrodomésticos, tubos); folhas para embalagens (latas e tampinhas de garrafas); chapas de aço silício (setor elétrico); chapas de aço inoxidável (setor mecânico, utilidades domésticas); lingotes, blocos e tarugos (rodas e eixos ferroviários, auto-peças); trilhos e acessórios; perfis leves (auto-peças, implementos agrícolas, mecânica pesada, construção civil); perfis pesados (construção civil); fio-máquina (arames, pregos, parafusos); barras (auto-peças, utilidades domésticas, mecânica leve); tubos sem costura (condução de fluidos em determinadas aplicações).

As reservas brasileiras medidas de minério de ferro, em 1985, eram da ordem de 11,5 trilhões de toneladas (8% do total mundial), das quais cerca de 73% situadas no estado de Minas Gerais. Naquele ano, a produção foi de 123 milhões de toneladas (Mt) de minério e de 22,6 Mt de pelotas,[17] dos quais foram exportados 71,2 Mt de minério e 21,1 Mt de pelotas. Com isso, o Brasil participou com 14,9% da produção internacional, ocupando o segundo lugar entre os países fornecedores, superado apenas pela URSS.

As usinas brasileiras de grande porte têm fabricado mais de 3 Mt ano^{-1} de aço.[18] A produção mundial, em 1988, foi de 780 Mt, tendo sido a contribuição brasileira da ordem de 3,2% desse total.[19] Os três maiores produtores, URSS, Japão e EUA, foram responsáveis, no conjunto, por aproximadamente 46% do total mundial.

A Tab. 10.6 relaciona, para o ano de 1985, o consumo aparente dos principais compostos do ferro em nosso país, bem como alguns de seus usos mais freqüentes.

Tabela 10.6. Derivados do ferro: consumo aparente no Brasil em 1985.

compostos	consumo anual/t	usos mais importantes
Fe_2O_3(*)	139.000	fabricação de cimento: 98% componentes eletrônicos: 2%
$FeSO_4$ & $Fe_2(SO_4)_3$	54.800	ração animal: 35% tratamento de água e efluentes: 30% corantes e pigmentos: 28% ind. farmacêutica: 7%
Fe_2O_3(#)	10.700	pigmentos: 100%
$Na_4[Fe(CN)_6]$(\)	426	pigmentos: 100%

(*) Subproduto de outros processos industriais.

(#) Produto sintético, que pode ser obtido por oxidação do ferro metálico.

(\) Não é fabricado no Brasil.

[Fonte: Centro de Pesquisas e Desenvolvimento. *Manual Econômico da Indústria Química – MEIQ*. 5. ed. Camaçari, 1987. v. 3, p. 188].

17. Para o aproveitamento dos finos do minério de ferro em altos-fornos, eles devem sofrer um processo de **aglomeração**, que os transforma em **pelotas** de granulometria conveniente.

18. A USIMINAS, a maior empresa siderúrgica do Brasil, produziu 4,12 Mt de aço bruto em 1988. [Fonte (dados referentes à fabricação de aço no Brasil e no mundo): Ministério da Indústria e Comércio. CONSIDER. Anuário Estatístico – Setor Metalúrgico. Brasília, 1987].

19. Em 1985, a produção total do país foi de 20,5 Mt, o que representou 2,9% da produção mundial de 719 Mt.

Exercício 10.18

Na composição do aço silício, estão presentes 2% de carbono, 15% de silício, 3% de manganês e 0,2% de fósforo. Que óxidos se formam na combustão dessa liga em oxigênio?

10.14 Exercícios suplementares

10.19. Na madeira serrada, aparecem, às vezes, manchas ocasionadas por cloreto de ferro(III) e de sulfato de ferro(III). Como pode ser demonstrado que essas manchas são devidas à presença de sais de ferro(III) e não a algum outro fator como, por exemplo, a decomposição provocada por fungos?

10.20. Em um teste químico simples, a reação com ácido clorídrico diluído permitiria distinguir uma lâmina de alumínio de uma lâmina de ferro? E a reação com hidróxido de sódio concentrado?

10.21. Que semelhança existe, sob o ponto de vista de reatividade química, entre os óxidos de alumínio e de cromo(III)? Como isso pode ser explicado?

10.22. Determine o número de oxidação do metal nas seguintes espécies: $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$, $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-}, MnO_4^-, MnO_4^{2-}, FeO_4^{2-}, VO_2^+, $TiCl_4$, $[CuCl_2]^-$, VF_5, CrO_2Cl_2, $Mn_2(CO)_{10}$, $[Mn(CO)_4]^{3-}$, $[Cu(CN)_4]^{3-}$, $[CuF_6]^{3-}$ e Hg_2Cl_2.

10.23. Calcule a *fem* para a oxidação do oxigênio da água, pelo íon ferrato, em meios ácido e básico, nas condições de estado padrão. Em que meio essa reação é termodinamicamente mais favorável?

10.24. Mostre que $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ é facilmente oxidável pelo oxigênio do ar. Note que essa espécie só existe em meio ácido.

10.25. a) Entre todos os ânions, qual é o menos polarizável pelos cátions?

b) Em geral, são os óxidos metálicos ou os sulfetos que apresentam maior caráter iônico?

c) Que cátion possui maior poder polarizador: Al^{3+} ou In^{3+}? Al^{3+} ou Mg^{2+}?

10.26. Utilize as *fem*'s de redox apropriadas para mostrar que, em meio padrão ácido, o permanganato é um oxidante mais forte do que o dicromato.

10.27. De acordo com uma das generalizações feitas no texto, quais são os números de oxidação máximos dos elementos Ti, Fe, Mn e Hg?

10.28. Explique por que BF_3 é um gás à temperatura ambiente (p.e. – 100°C), ao passo que AlF_3 é um sólido (sublima-se a 1291°C).

10.29. Tanto a oxidação do sódio metálico pela água, quanto a do alumínio são muito favoráveis termodinamicamente. O sódio, de fato, reage violentamente com a água; isso não acontece com o alumínio, utilizado amplamente em utensílios de cozinha. Qual é a explicação para essa diferença de comportamento entre os dois metais?

10.30. A partir das *fem*'s de eletrodo necessárias, calcule a *fem* da reação descrita pela eq. (10.5).

10.31. Em qual propriedade do óxido de alumínio se baseia o seu emprego como abrasivo?

10.32. Considere os diagramas de Latimer simplificados das figs. 10.5 e 10.7. Quais são, respectivamente, os potenciais de redução, em meio padrão ácido, de Cr(VI) a Cr(III) e de Mn(VII) a Mn(II)? Qual espécie, Cr(VI) ou Mn(VII), é um oxidante mais forte nesse meio?

10.33. Quando outros fatores permanecem constantes, quanto mais um ânion é polarizado por um cátion, tanto maior o caráter covalente do composto resultante e tanto mais baixo o seu ponto de fusão. Diante disso, indique, para cada um dos pares que seguem, qual composto possui o menor ponto de fusão:

a) AlF_3 e AlI_3;
b) MgO e MgS;
c) AlF_3 e MgF_2;
d) AlF_3 e GaF_3.

10.34. Escreva equações químicas balanceadas para os desproporcionamentos, em meios ácido e básico, de Mn(VI) em Mn(VII) e Mn(IV). Calcule, para as condições de estado padrão, as forças eletromotrizes e as constantes de equilíbrio correspondentes. Em que meio Mn(VI) é mais instável?

10.35. A determinação da concentração de $Fe^{2+}_{(aq)}$ pode ser feita através de dosagem com dicromato em meio ácido, situação em que Cr(VI) é reduzido a Cr(III).

a) Calcule a constante de equilíbrio para essa reação a 298 K.

b) Calcule a *fem* da reação quando pH = 3. Considere que, exceto $H^{+}_{(aq)}$, as demais espécies estão nas condições de estado padrão, a 298 K.

10.36. Por que não se pode "apagar a cal viva" ou guardar a "cal apagada" em um recipiente de alumínio?

10.37. Escreva equações balanceadas para as reações de ferro com cloreto de hidrogênio gasoso, cloro gasoso, solução diluída de ácido clorídrico (na presença de ar), solução diluída de ácido sulfúrico (na presença de ar) e solução de sulfato de cobre(II).

10.38. Exceções à generalização feita sobre o número de oxidação máximo dos metais de transição (Seção 10.4) ocorrem, por exemplo, com o rutênio e o ósmio e com o cobre, a prata e o ouro. Verifique, na literatura, quais são os números de oxidação máximos desses elementos. Em que compostos eles ocorrem?

10.39. Demonstre, mediante cálculos termodinâmicos apropriados, que o manganês metálico é oxidado espontaneamente a manganês(II) pela água, em soluções ácidas ou básicas, nas condições de estado padrão.

10.40. Considere os desproporcionamentos de MnO_4^{2-} a MnO_2 e MnO_4^{-}

em soluções aquosas ácida e básica, nas condições de estado padrão. Em que meio MnO_4^{2-} é mais instável?

10.41. MnO_2 é um oxidante forte em meio ácido. Esse composto é também um oxidante forte em meio básico?

10.42. Em que forma Fe(II) ocorre em meio básico? E Fe(III)?

10.43. Demonstre que a oxidação de $[Fe(H_2O)_6]^{2+}_{(aq)}$ a $[Fe(H_2O)_6]^{3+}_{(aq)}$ pode ser efetuada espontaneamente pelo oxigênio do ar.

10.44. A oxidação de Fe(II) a Fe(III), em meio básico, em presença de ar, é espontânea?

10.45. Considere a seguinte reação de hidrólise:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+}_{(aq)} + H_2O_{(l)} = [Fe(H_2O)_6]^{2+}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}.$$

Ela é facilitada pelo aumento do pH? Responda em termos do princípio de Le Chatelier.

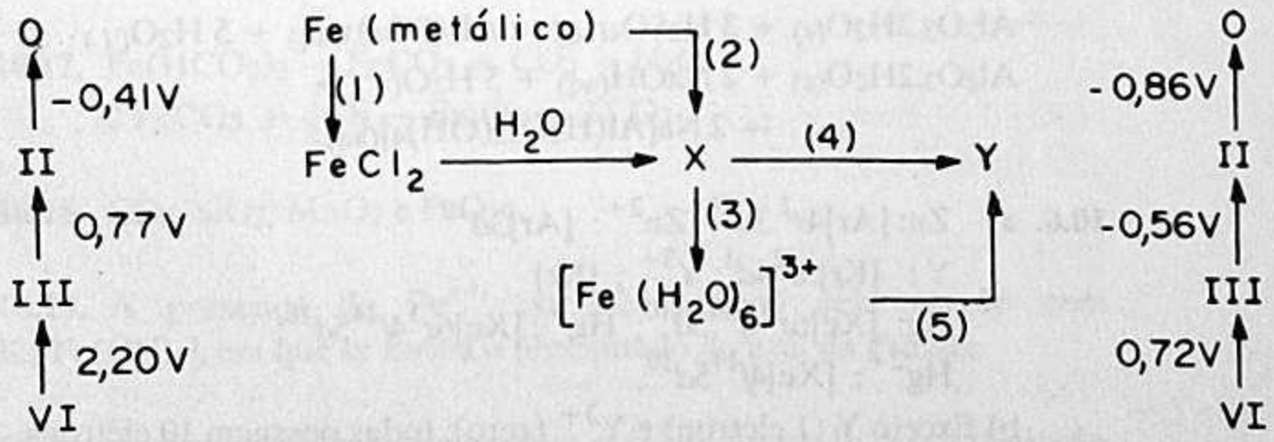
10.46. Em temperatura elevada, a reação entre $M_{(s)}$ e $X_{2(g)}$ produz $MX_{3(s)}$, ao passo que a reação entre $M_{(s)}$ e $HX_{(g)}$ produz $MX_{2(s)}$ (M = Cr, Fe e X = F, Cl, Br). Sugira uma razão para os produtos obtidos serem diferentes.

10.47. Por que, nas sínteses de compostos nos quais elementos metálicos estão em estados de oxidação elevados, empregam-se, usualmente, condições alcalinas?

10.48. Escreva equações balanceadas para as reações do íon MnO_4^- com $C_2O_4^{2-}$ e Fe^{2+}, em meio aquoso ácido.

10.49. A desidratação dos cloretos de Cr(III) ou de Fe(III) não é aconselhável para a obtenção dos respectivos sais anidros, uma vez que, na prática, resultam misturas de cloretos e oxicloretos. Qual é o melhor método para a preparação desses cloretos anidros puros?

10.50. Considere o diagrama abaixo. Sem consultar o texto, indique quais são os reagentes e/ou condições para as reações de (1) a (5) e quais são os produtos X e Y.



10.15 Respostas aos exercícios

10.1. A estrutura mais provável é a do brometo de alumínio, uma vez que o íon iodeto é ainda mais polarizável do que o brometo. O p.f. do iodeto deve ser menor do que o do fluoreto, porém mais elevado do que o do brometo: o valor experimental é 191°C.

10.2. $Al_2O_3.2H_2O_{(s)} + 2\,OH^-_{(aq)} + 5\,H_2O_{(l)} \rightarrow$
$\rightarrow 2\,[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-_{(aq)}$

$[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow [Al(H_2O)_3(OH)_3]_{(s)} +$
$+ OH^-_{(aq)}$

$2\,[Al(H_2O)_3(OH)_3]_{(s)} \xrightarrow{\Delta} Al_2O_{3(s)} + 9\,H_2O_{(g)}$.

10.3. $\Delta H^e = 826{,}7$ kJ mol^{-1}. São muito fortes as ligações entre o alumínio e o oxigênio.

10.4. Não, uma vez que a *fem* de redução do hidrogênio da água é muito mais baixa: $E^e = 0{,}0$ V (meio padrão ácido).

10.5. $Al_2O_3.2H_2O_{(s)} + 6\,HF_{(aq)} \rightarrow 2\,AlF_{3(aq)} + 5\,H_2O_{(l)}$

$Al_2O_{3(s)} \xrightarrow{\Delta} Al_2O_{3(s)}$
$Al_2O_3.2H_2O_{(s)} + 3\,H_2SO_{4(aq)} \rightarrow Al_2(SO_4)_{3(aq)} + 5\,H_2O_{(l)}$
$Al_2O_3.2H_2O_{(s)} + 2\,NaOH_{(aq)} + 5\,H_2O_{(l)} \rightarrow$
$\rightarrow 2\,Na[Al(H_2O)_2(OH)_4]_{(aq)}$.

10.6. a) Zn: $[Ar]4s^2\,3d^{10}$; Zn^{2+}: $[Ar]3d^{10}$
Y: $[Kr]5s^24d^1$; Y^{3+}; [Kr]
Hg: $[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}$; Hg^+: $[Xe]6s^14f^{14}5d^{10}$;
Hg^{2+}: $[Xe]4f^{14}5d^{10}$.

b) Exceto Y (1 elétron) e Y^{3+} (zero), todas possuem 10 elétrons.

c) Não, pois não formam íons com um subnível *d* parcialmente preenchido.

10.7. Essas violações à tendência geral são devidas à presença de subníveis *d* semi-preenchidos (Cr^+ e Mn^{2+}) e totalmente preenchido (Cu^+).

10.8. K e Ca. Para o potássio, a 2a. EI é muito maior do que a 1a.; para

o cálcio, a 3a. é muito maior do que a 2a. Esses pontos correspondem a uma mudança do número quântico principal do elétron a ser ionizado.

10.9. 5+, 6+, 4+ e 2+, respectivamente.

10.10. +0,23 V e −0,59 V, respectivamente. Assim, $FeCl_3$ é mais estável; na verdade, FeI_3 não é conhecido.

10.11. a) O oxigênio da água reduz espontaneamente MnO_4^- a MnO_2: $E^\ominus = 0{,}325$ V; b) $E^\ominus = 0{,}026$ V.

10.12. $Cr_2O_3.nH_2O + 6\,H^+ \rightarrow 2\,[Cr(H_2O)_6]^{3+} + (n-9)\,H_2O$

$Cr_2O_3.nH_2O + 6\,OH^- \rightarrow 2\,[Cr(OH)_6]^{3-} + (n-3)\,H_2O$

10.13. São as espécies que, nos respectivos meios, ocupam as posições mais baixas no diagrama.

10.14. 15%. Note que tanto $Cr(OH)SO_4.5H_2O$ quanto CrO_3 são obtidos a partir de $Na_2Cr_2O_7$.

10.15. $2\,Mn^{3+} + 2\,H_2O \rightarrow Mn^{2+} + MnO_2$; $\Delta E^\ominus = 0{,}5$ V.

$K = 2{,}9 \times 10^8$.

10.16. $2\,K_2MnO_4 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,KMnO_4 + 2\,KOH + H_2$.

10.17. $Fe(HCO_3)_2 \rightarrow FeCO_3 + CO_2 + H_2O$

$2\,FeCO_3 + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 2\,CO_2$

10.18. CO_2, SiO_2, MnO_2 e P_4O_{10}.

10.19. A presença de Fe^{3+} por ser testada pela reação com $K_4[Fe(CN)_6]$, em que se forma o precipitado do azul da Prússia.

10.20. Ambos os metais reagem com o ácido, de modo que a distinção não seria possível. Entretanto, apenas o alumínio reage com a base forte.

10.21. Ambos possuem natureza anfótera. Isso pode ser explicado pelo valor elevado da relação carga/raio dos cátions.

10.22. 3+, 6+, 6+, 7+, 6+, 6+, 5+, 4+, 1+, 5+, 6+, 0, 3−, 1+, 3+ e 2+, respectivamente.

10.23. $\Delta E^{\ominus}$(meio ácido) = 0,97 V; $\Delta E^{\ominus}$(meio básico) = 0,32 V; portanto, a oxidação é mais favorável em meio ácido.

10.24. A reação é espontânea: $\Delta E^{\ominus} = 1{,}64$ V.

10.25. a) F^-; b) Os óxidos, pois o íon O^{2-} é menos polarizável do que o S^{2-}; c) Al^{3+} em ambos os casos.

10.26. $E^{\ominus}$ [Cr(VI) → Cr(III)] = 1,33 V;
$E^{\ominus}$ [Mn(VII) → Mn(II)] = 1,52 V.

10.27. 4, 6, 7 e 2, respectivamente.

10.28. B(III) tem um poder polarizador maior do que Al(III). Assim, BF_3, trigonal plano, é um composto covalente apolar; AlF_3 é um sólido iônico.

10.29. O alumínio metálico reage com a água, formando uma fina camada de óxido, que adere firmemente ao metal e é muito pouco reativa, impedindo que a reação prossiga. Isso não acontece com o sódio.

10.30. 0,41 V + 1,23 V = 1,64 V.

10.31. Na sua dureza.

10.32. Respectivamente, 1,33 V e 1,52 V. Mn(VII) é, portanto, um oxidante mais forte.

10.33. a) AlI_3 (191°C) < AlF_3 (1291°C, subl.);
b) MgS (2000°C, dec.) < MgO (2852°C, periclásio);
c) MgF_2 (1261°C) < AlF_3 (1291, subl.);
d) GaF_3 (1000°C, incerto) < AlF_3 (1291, subl.).

10.34. Meio ácido:

$$3\,MnO_4^{2-} + 4\,H^+ \rightarrow 2\,MnO_4^- + MnO_2 + 2\,H_2O.$$

$\Delta E^{\ominus} = 1{,}70$ V; $K = 3{,}4 \times 10^{57}$.

Meio básico:

$$3\,MnO_4^{2-} + 2\,H_2O \rightarrow 2\,MnO_4^- + MnO_2 + 4\,OH^-.$$

$\Delta E^{\ominus} = 0{,}045$ V; $K = 33{,}3$.

Evidentemente, Mn(VI) é mais instável em meio ácido.

10.35. a) $K = 5{,}64 \times 10^{56}$; b) $\Delta E^{\ominus} = 0{,}145$ V.

10.36. O hidróxido de cálcio reagiria com o alumínio, formando o aluminato de cálcio.

10.37. $Fe_{(s)} + 2\,HCl_{(g)} \rightarrow FeCl_{2(s)} + H_{2(g)}$

$Fe_{(s)} + 1{,}5\,Cl_{2(g)} \rightarrow FeCl_{3(s)}$

$Fe_{(s)} + 3\,HCl_{(aq)} \rightarrow FeCl_{3(aq)} + 1{,}5\,H_{2(g)}$

$2\,Fe_{(s)} + 3\,H_2SO_{4(aq)} \rightarrow Fe_2(SO_4)_{3(aq)} + 3\,H_{2(g)}$

$Fe_{(s)} + CuSO_{4(aq)} \rightarrow FeSO_{4(aq)} + Cu_{(s)}$.

10.38. 8+, 8+, 4+, 3+ e 5+, respectivamente. Ocorrem em alguns óxidos, oxi-fluoretos e/ou fluoretos, como, por exemplo, RuO_4, OsO_4, $[OsO_4F_2]^{2-}$, $[CuF_6]^{2-}$, $[AgF_6]^{3-}$ e AuF_5.

10.39. $\Delta E^{\ominus} = 1{,}20$ V (meio ácido); $\Delta E^{\ominus} = 0{,}752$ V (meio básico). As reações são, portanto, espontâneas, uma vez que $\Delta E^{\ominus} > 0$ em ambos os casos.

10.40. Em meio ácido, pois 1,7 V > 0,045 V.

10.41. MnO_2 é um oxidante fraco em meio básico, pois a única semi-reação com $E^{\ominus}$ positivo é Mn(IV) → Mn(III), em que $E^{\ominus}$ é apenas 0,1 V.

10.42. $Fe(OH)_2$ e $Fe(OH)_3$, respectivamente.

10.43. $\Delta E^{\ominus} = 0{,}46$ V.

10.44. Sim, pois $\Delta E^{\ominus} = 0{,}96$ V.

10.45. Sim, é facilitada, pois o aumento do pH implica a diminuição de $[H_3O^+]$ e o conseqüente deslocamento do equilíbrio para a direita.

10.46. As moléculas X_2 têm maior poder oxidante do que HX.

10.47. Porque as *fem*'s de oxidação dos metais são mais favoráveis (ou menos desfavoráveis).

10.48. $2\,MnO_4^- + 5\,C_2O_4^{2-} + 16\,H^+_{(aq)} \rightarrow 2\,Mn^{2+}_{(aq)} + 10\,CO_{2(g)} + 8\,H_2O_{(l)}$

$MnO_4^- + 5\,Fe^{2+} + 8\,H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5\,Fe^{3+} + 4\,H_2O$.

10.49. Reação direta entre o metal e $Cl_{2(g)}$, em temperatura elevada.

10.50. Veja a fig. 10.8.